

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS



TESIS DOCTORAL

**Mecanismos de transporte en células solares basadas en
heterouniones con silicio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Rodrigo García Hernansanz

Directores

Javier Olea Ariza
Álvaro del Prado Millán

Madrid

© Rodrigo García Hernansanz, 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Estructura de la Materia, Física Térmica y Electrónica



MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CÉLULAS SOLARES BASADAS EN HETEROUNIONES CON SILICIO

Directores:

Dr. Javier Olea Ariza

Dr. Álvaro del Prado Millán

Memoria presentada por

Rodrigo García Hernansanz

Para optar al grado de doctor en Física



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Rodrigo García Hernansanz,
estudiante en el Programa de Doctorado de Física,
de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CÉLULAS SOLARES BASADAS EN HETEROUNIONES CON SILICIO

y dirigida por: Javier Olea Ariza y Álvaro del Prado Millán

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 20 de junio de 2019

Edo.: 

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

A mi familia

Agradecimientos

Desde que comencé esta tesis doctoral han sido muchas las personas que en mayor o menor medida han contribuido a alcanzar este momento, y no me gustaría olvidarme de nadie al escribir estos agradecimientos.

En primer lugar, quería agradecer a todo Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica su implicación en el desarrollo de esta tesis. El trato y el ambiente de trabajo ha sido inmejorable en todo momento. Desde el punto de vista personal, considero la formación recibida en este tiempo el mejor resultado de este trabajo.

A Javier Olea, mi director de tesis, quien muchas veces se ha preocupado más que yo mismo porque esto saliese adelante. Su tenacidad, ideas y consejos están ampliamente representados en el resultado final.

A Álvaro del Prado, mi director de tesis, me gustaría agradecerle sus aportaciones y rigor a la hora de analizar los resultados. Siempre supo extraer alguna conclusión que se había quedado en el tintero y que luego resultó ser clave.

No puedo olvidarme de cómo Ignacio Mártil consiguió interesarme por la electrónica como profesor de la asignatura “materiales semiconductores”. Ese curso fue sin duda el origen de este trabajo. Sus aportaciones y consejos han sido fundamentales. A Germán González le tengo que agradecer su disponibilidad infinita para tratar cualquier tema, ya sea sobre los fundamentos de la física, o sobre temas del día a día. Gracias también a Eric García por todas sus aportaciones a esta tesis, que no son pocas, y por su excelente trabajo sobre banda intermedia. A Enrique San Andrés agradecerle sus acertadas aportaciones a los artículos y congresos en los que he participado. A David Pastor, a Marián, a Pedro, a Marisa, a Marga, a Dani 1, a Dani 2, ... Muchas gracias a todos. Es un lujo trabajar con vosotros.

También quiero agradecer a los centros y grupos de investigación externos que han colaborado en este trabajo. A Pablo Fernández y Rosa Cimas del C.A.I. de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, a José E. Fernández y Beatriz Millán del C.A.I. de Espectroscopía y Correlación, también de la UCM. A la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del CIEMAT, en especial a Rocío Barrio por estar siempre en disposición para ayudarme a realizar medidas. También al grupo de *Micro i Nano Tecnología* de la Universidad Politécnica de Cataluña por la fabricación de células solares, en especial a los profesores Ramón Alcubilla y Cristóbal Voz. Gracias también a los profesores Salvador Dueñas, Helena Castán y Héctor García del departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid, y al departamento de Superficies y Recubrimientos el ICMM-CSIC.

A toda mi familia. En especial a Manoli, a Nacho y a mis padres, Ignacio y Silvia, quienes llevan trabajando en esta tesis mucho más tiempo que yo. A mi mujer, Laura, por compartir conmigo más de media vida y apoyarme en mis decisiones.

Y a Inés y Alicia, por darle sentido a todo esto.

Rodrigo García Hernansanz

ÍNDICE

ÍNDICE	1
RESUMEN	5
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABLAS	18
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN	21
1.1 Energía solar fotovoltaica	23
1.2 La importancia del silicio	25
1.3 Células de banda intermedia	27
1.4 Células solares con contactos selectivos	30
1.5 Objetivos y estructura de la memoria	32
Bibliografía	33
CAPITULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	37
2.1 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE LÁMINAS DE SILICIO AMORFO	39
2.1.1 Pulverización Catódica de alta presión.....	39
2.1.2 ECR-CVD.....	41
2.2 FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS DE SILICIO AMORFO	45
2.2.1 Evaporación por haz de electrones	45
2.2.2 Litografía óptica	47
2.2.3 Tratamientos Térmicos.....	49
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DE SILICIO AMORFO.....	51
2.2.1 Espectroscopía óptica de emisión por descarga luminiscente (GDOES)	51
2.2.2 Espectrofotometría UV/Vis/NIR	52
2.2.3 ERDA-NRA-RBS	53
2.2.4 FTIR	55

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	57
2.2.6 Medidas de tiempos de vida	58
2.2.7 DLTS	60
2.2.8 Caracterización eléctrica de láminas delgadas	60
2.2.8a Medidas I-V	61
2.2.8b Medidas de resistividad	61
2.2.8c Medidas C-V y G-V	63
2.4 FABRICACIÓN CÉLULAS SOLARES	67
2.4.1 Células solares HIT	69
2.4.2 Células solares de Banda intermedia	69
2.4.3 Células solares con contactos selectivos	72
2.5 CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES	73
2.5.1 Caracterización eléctrica	73
2.5.2 Modelo equivalente de ajuste	76
2.5.3 Eficiencia cuántica externa	78
Bibliografía	80
CAPÍTULO 3. LÁMINAS DE SILICIO AMORFO HIDRÓGENADO.....	85
3.1 SILICIO AMORFO DOPADO	87
3.1.1 Montaje del sistema de pulverización catódica a alta presión	87
3.1.2 Acondicionamiento del plasma	93
3.1.3 Caracterización estructural y composicional	96
3.1.4 Caracterización óptica y eléctrica	106
3.2 SILICIO AMORFO INTRÍNSECO.....	110
3.2.1 Caracterización estructural y composicional del a-Si:H intrínseco.....	110
3.2.2 Caracterización de la intercara a-SiH/c-Si	114
3.3 CONCLUSIONES	119
Bibliografía	120

CAPÍTULO 4. CÉLULAS SOLARES HIT DE SILICIO SUPERSATURADO.....	125
4.1 INTRODUCCIÓN.....	127
4.2 CARACTERIZACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE	128
4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN OSCURIDAD	132
4.3.1 Célula HIT de referencia	134
4.3.2 Células solares de silicio supersaturado	137
4.4 CARACTERIZACIÓN EN CONDICIONES DE ILUMINACIÓN	147
4.5 MECANISMOS DE TRANSPORTE	152
4.6 CONCLUSIONES	155
Bibliografía	156
CAPÍTULO 5. CÉLULAS SOLARES CON CONTACTOS SELECTIVOS.....	159
5.1 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA.....	162
5.1.1 Medidas J-V	162
5.1.2 Medidas C-V	172
5.1.3 Medidas C-f	179
5.2 MECANISMOS DE TRANSPORTE	183
5.3 CONCLUSIONES	188
Bibliografía	190
CAPÍTULO 6. CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS.....	193
6.1 CONCLUSIONES	195
6.2 TRABAJOS FUTUROS	196
LISTA DE PUBLICACIONES	199
PARTICIPACIONES EN CONGRESOS	202
PATENTE	206

RESUMEN

MECANISMOS DE TRANSPORTE EN CÉLULAS SOLARES BASADAS EN HETEROUNIONES DE SILICIO

I. INTRODUCCIÓN

Esta tesis doctoral se enmarca dentro de la tecnología fotovoltaica basada en silicio. El silicio es un material semiconductor con unas propiedades y un desarrollo tecnológico tal que le han convertido en el material más importante de la industria fotovoltaica. En la actualidad, las células solares basadas en silicio suponen el 95 % de toda la potencia fotovoltaica instalada en el mundo. De las células solares basadas en silicio, las que han demostrado tener una mayor eficiencia han sido las células de heterounión. El proceso clave por el cual este tipo de estructuras ostentan dicho récord es por lograr una buena pasivación de la superficie del silicio cristalino.

II. SÍNTESIS

En esta memoria se presentan los resultados obtenidos de investigar ciertas áreas de las heterouniones de silicio. La tesis se ha estructurado sobre tres puntos clave: desarrollo de materiales, incorporación de materiales supersaturados a estructuras fotovoltaicas de heterounión y estudio de nuevas heterouniones en silicio.

El desarrollo de los materiales se ha centrado en la fabricación de silicio amorfo hidrogenado mediante técnicas de depósito con un bajo dañado del sustrato, como son la pulverización catódica a alta presión (HPS de sus siglas en inglés *high pressure sputtering*) y ECR-PECVD (*electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition*). Se ha diseñado y montado un sistema de pulverización catódica a alta presión para depositar silicio amorfo a bajas temperaturas y a presiones del orden de los mbar. Mediante un proceso de fabricación, caracterización y análisis se ha ido optimizando el sistema y las láminas depositadas. También en dicho proceso de optimización se han descrito las principales ventajas y limitaciones de la técnica HPS. Mediante la técnica ECR-PECVD se ha depositado silicio amorfo hidrogenado intrínseco (i a-Si:H) de muy alta calidad. Se han obtenido intercarras i a-Si:H/c-Si con una densidad de estados superficiales del orden de $10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$, lo cual confirma la buena calidad de

la pasivación. Una parte de este estudio ha sido adaptar y demostrar que el método de la conductancia utilizado en estructuras MIS (*metal-insulator-semiconductor*) es válido para estructuras metal/i a-Si:H/c-Si bajo ciertas condiciones.

En cuanto a la incorporación de materiales supersaturados, se han fabricado células solares HIT (*heterojunction with intrinsic thin layer*) con una capa de silicio supersaturado de diferentes impurezas: vanadio, titanio y cromo. Estos materiales han demostrado ampliar la respuesta del silicio en el infrarrojo y por eso son buenos candidatos a aumentar la eficiencia de conversión de las células de silicio. De la caracterización eléctrica de las células fabricadas se han extraído los parámetros principales que definen la conducción de portadores en la estructura. Para ello se propone un modelo de conducción que incluye un mecanismo de limitación de corriente al clásico modelo de los dos diodos en paralelo de una célula solar. El elemento limitador está en serie con uno solo de los diodos del modelo y además está relacionado con un efecto de acoplo-desacoplo eléctrico que ocurre al bajar la temperatura. Todos los resultados obtenidos en estas células son consistentes con la teoría de la banda intermedia. Al iluminar las muestras, se puede observar que se ha logrado ampliar la respuesta en el infrarrojo de la célula HIT de silicio hasta energías de 0.4 eV, aunque se ha visto que la banda intermedia no llega a estar aislada lo que supone un problema para lograr altas eficiencias. Aunque la eficiencia de la célula haya disminuido con respecto a una referencia, consideramos este resultado es positivo ya que muestra el potencial de este tipo de células de banda intermedia para absorber los fotones menos energéticos provenientes del sol.

Por último, se ha estudiado el comportamiento eléctrico de una célula solar de heterounión $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ tipo n. Este tipo de células se encuadran dentro de las denominadas células solares de contactos selectivos. En este nuevo concepto de célula, no existe una unión p-n para separar los portadores fotogenerados, sino que es la propia heterounión la que produce el campo eléctrico que los separa. En la tesis se han estudiado a fondo los mecanismos que gobiernan la conducción en este tipo de estructuras y se ha propuesto un modelo. En dicho modelo, se definen dos caminos de conducción en paralelo: una conducción tipo Schottky a través de la barrera entre la banda de conducción del MoO_x y la banda de conducción del silicio cristalino tipo n, y un proceso túnel a través de los estados en el gap del MoO_x . Este modelo es el primero que se propone para la conducción de esta heterounión en polarización directa en condiciones de oscuridad.

III. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en esta memoria contribuyen a un mayor conocimiento sobre las heterouniones con silicio, que es el primer paso para lograr un aumento en la eficiencia de conversión de las células solares de silicio.

ABSTRACT

TRANSPORT MECHANISMS IN SILICON HETEROJUNCTION BASED SOLAR CELLS

I. INTRODUCTION

This thesis is framed in the silicon based photovoltaic technology. Silicon is a semiconductor with properties and a technologic development that make it the most important material in the photovoltaic industry. Currently, silicon-based solar cells are the most extended technology with more than 95% of all photovoltaic power installed in the world. The silicon based solar cells with the highest efficiency are the heterojunction cells. The passivation of the crystalline silicon surface is the key process in these cells.

II. SYNTHESIS

In this research we present the results obtained in the investigation of certain areas of silicon heterojunctions. The thesis has been structured on three main points: material development, incorporation of supersaturated silicon in a heterojunction structure, and the study of a new type of heterojunction in silicon.

The material development has focused in the deposition of hydrogenated amorphous silicon by deposition techniques with low substrate damage such as HPS (high pressure sputtering) and ECR-PECVD (electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition). A HPS system has been designed and assembled in order to deposit amorphous silicon layers. We optimized the system and the properties of the deposited films after a long process of deposition, characterization and analysis. The main advantages and limitations of the HPS technique have also been established. High quality intrinsic amorphous silicon (i a-Si: H) was deposited by ECR-PECVD. We obtained junctions i a-Si: H / c-Si with a low density of interface states ($10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$), that confirmed the good quality of the interface. In this study, we also adapted and demonstrated that the conductance method, used in MIS (metal-insulator-semiconductor) structures, is valid for the metal/ i a-Si structures: H/c-Si structure under certain conditions.

About the incorporation of supersaturated materials in a solar cell structure, HIT (heterojunction with intrinsic thin layer) solar cells have been fabricated with a layer of

silicon supersaturated with different impurities: vanadium, titanium and chromium. These silicon based materials demonstrated infrared response and, therefore, they are good candidates to increase the efficiency in silicon solar cells. We obtained the main parameters of these cells from the electrical measurements. We proposed a conduction model that includes a current limitation mechanism observed in the measurements. This new element is added to the widely used two diodes model of a solar cell. The limiting element, is in series with only one diode of the model, and is related with an electric coupling-decoupling effect that occurs at low temperatures. All the results obtained in these cells are coherent with the intermediate band theory and, therefore, we interpreted the results supporting in this theory. The measurements under illumination conditions showed an infrared response of the silicon HIT cell, that has been extended to energies down to 0.4 eV. Although the efficiency of the cell decreases with respect to a reference, this result is positive since it shows the potential of this type of intermediate band cells, to absorb the lower energy photons coming from the sun.

Finally, the electrical behavior of a MoO_x /n type c-Si heterojunction solar cell was studied. This type of cell is framed within the so-called selective heterocontact solar cells. In this new concept, a classic p-n junction to allow the carrier separation is not necessary, because the heterojunction itself produces it. In this thesis, we studied the mechanisms that govern the conduction in these structures, and we proposed a model for these processes. In the model, two conduction paths in parallel are defined: a Schottky-type conduction through the barrier between the MoO_x conduction band and the n-type crystalline silicon conduction band, and a tunneling process through the MoO_x gap states. As far as we know, this model is the first one proposed to explain the conduction processes of this type of heterojunction in dark conditions.

III. CONCLUSIONS

The results presented in this thesis contribute to the knowledge about silicon heterojunctions, which is the first step to achieve an increase in the conversion efficiency of silicon solar cells.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Imagen del satélite <i>Vanguard 1</i>	24
Figura 1.2 Evolución del precio del vatio fotovoltaico ajustado a la inflación de los últimos 38 años en función de la potencia instalada acumulada.....	25
Figura 1.3 Porcentaje de energía producida por cada una de las tecnologías, sobre el total de producción fotovoltaica, desde 1980 hasta 2017.....	26
Figura 1.4 Diagrama de bandas de un material de banda intermedia situado entre un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n.....	27
Figura 1.5 a) Número de publicaciones con el texto “ <i>dopant free solar cell</i> ” en su título y, en b), número de citas de esas publicaciones en los últimos años.....	31
Figura 2.1 Esquema básico de un sistema de pulverización catódica <i>RF</i>	40
Figura 2.2 Esquema del sistema de depósito ECR-PECVD utilizado.....	43
Figura 2.3 Fotografía del sistema de ECR-PECVD.....	44
Figura 2.4 Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones.....	46
Figura 2.5 Sistema de evaporación por haz de electrones.....	47
Figura 2.6 Fotografía del equipo de fotolitografía óptica usado para definir los contactos	48
Figura 2.7 Dibujo de la máscara utilizada para realizar la litografía óptica.....	49
Figura 2.8 Equipo de RTA de la compañía Modular Process utilizado para los recocidos térmicos.....	50
Figura 2.9 Perfil de composición obtenido mediante la técnica GDOES. En la figura podemos apreciar la concentración de los diferentes elementos en porcentaje atómico en función del tiempo de erosión.....	51
Figura 2.10 Equipo de Espectrofotometría UV/Vis/NIR Perkin Elmer lambda 1050 utilizado.....	53

Figura 2.11 Esquema del sistema de medida ERDA	55
Figura 2.12 Esquema básico del sistema de medida FTIR	56
Figura 2.13 Equipo JEOL JSM 6400 utilizado	58
Figura 2.14 equipo WTC-120 de Sinton Instrument utilizado para las medidas de tiempos de vida.....	59
Figura 2.15 Diferentes configuraciones de media utilizadas en la técnica de van der Pauw: para obtener la resistencia de hoja (a), y para obtener el efecto hall (b).....	62
Figura 2.16 Estructura metal - silicio amorfo intrínseco - semiconductor utilizada para medir las curvas de capacidad y conductancia.....	64
Figura 2.17 (a) Circuito equivalente de la figura 2.16. Se ha remplazado R_{it} , C_{it} y C_{Si} por una conductancia (G_p) en paralelo con una capacidad (C_p). En (b) representamos el circuito de medida.....	65
Figura 2.18 Curvas C-V y G-V a dos frecuencias diferentes medidas en un mismo dispositivo. Se puede observar un comportamiento similar a las estructuras MIS con las tres zonas típicas: Acumulación, vaciamiento e inversión	67
Figura 2.19 Estructuras de los tres diferentes tipos de célula solar analizados: HIT (a), de banda intermedia (b) y de contacto selectivo (c)	68
Figura 2.20 Fotografía del contacto inferior de las células solares. Se puede observar el detalle de la matriz de contactos puntuales hecha mediante la técnica “ <i>laser-firing</i> ”	69
Figura 2.21 Esquema básico del implantador iónico utilizado	70
Figura 2.22 Distintas fases del proceso de fabricación de un material de banda intermedia. Tras el proceso de implantación iónica es necesario un proceso PLM para lograr recrystalizar el material.....	72
Figura 2.23 Evaporador térmico de la empresa Sigma Aldrich utilizado para depositar el óxido de molibdeno	73
Figura 2.24 Sistema de caracterización opto-eléctrica	74

Figura 2.25 Característica I-V de una misma muestra medida con la técnica de dos hilos (negro) y medida con la técnica de 4 hilos (roja). También se incluyen dos esquemas de cómo se realiza cada tipo de medida	76
Figura 2.26 Esquema eléctrico del modelo de los dos diodos en paralelo.....	78
Figura 2.27 Esquema del sistema de medida de fotoconductividad espectral.....	80
 Figura 3.1 Esquema del sistema de pulverización catódica de alta presión montado en el transcurso de la tesis	88
Figura 3.2 Detalle del mástil porta-cátodos del sistema de pulverización catódica. Se ha representado de color azul por donde entra el agua de refrigeración y en rojo la salida del agua caliente. Este sistema consta de dos tubos concéntricos	89
Figura 3.3 Espectro de emisión de un plasma de argón sobre blanco de silicio, en el rango de 200-400 nm obtenido con el sistema de diagnóstico óptica	91
Figura 3.4 Fotografía del sistema de pulverización catódica montado	92
Figura 3.5 Diagnóstico óptico de 200-400 nm, de un plasma en atmósfera de Ar en el sistema HPS. En negro vemos un espectro durante el acondicionamiento del blanco y en rojo durante el proceso de depósito	94
Figura 3.6 a) OES de un plasma de argón a dos potencias diferentes. b) zoom de la región del pico de 336 nm. En ambos casos se ha desplazado el espectro de 40 W por claridad	95
Figura 3.7 Espectro FTIR de una muestra depositada en atmósfera de Ar a 1 mbar de presión	96
Figura 3.8 Espectro FTIR de dos muestras fabricadas con baño de hidrógeno (rojo) y sin él (negro)	98
Figura 3.9 Concentración de O (verde), H (Azul), N (rojo) y Si (negro) en las láminas, en función de la potencia aplicada en el proceso de pulverización	99

Figura 3.10 Tasa a la cual se incorpora el Si (negro) y el N (rojo) en la muestra en función de la potencia del proceso	101
Figura 3.11 Espectros FTIR normalizados al grosor de las muestras, depositadas a 1 mbar y para diferentes potencias RF	102
Figura 3.12 Espectro FTIR de tres muestras depositadas a diferentes temperaturas. Vemos como al subir la temperatura los enlaces Si-N disminuyen.....	104
Figura 3.13 Espectros de absorbancia FTIR para dos presiones de depósito diferentes.	105
Figura 3.14 Espectro de transmitancia y reflectancia de una muestra depositada sobre cuarzo	107
Figura 3.15 Ajuste tipo Tauc utilizado para obtener el <i>gap</i> del silicio amorfo. El ajuste de la figura corresponde a una muestra de silicio amorfo depositado a una presión de $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar y una temperatura de 400°C	107
Figura 3.16 <i>Gap</i> e índice de refracción a 633 nm de muestras con diferentes tratamientos térmicos	109
Figura 3.17 Espectro FTIR de una muestra depositada a 100 °C. Todas las bandas presentes en esta figura están relacionadas con enlaces Si-H	111
Figura 3.18 a) Espectro FTIR de muestras de a-Si: H depositadas mediante ECR-CVD a diferentes temperaturas. b) Ajuste a dos gaussianas utilizado para obtener el contenido de H de la muestra depositada a 100 °C	111
Figura 3.19 a) Concentración de hidrógeno en las muestras de a-Si:H depositadas por ECR-CVD a diferentes temperaturas. Se observa una disminución en el contenido de H a medida que aumenta la temperatura de depósito. b) relación entre el contenido de H en enlaces Si-H frente al contenido total de hidrógeno	113
Figura 3.20 <i>Gap</i> óptico e índice de refracción en función de la temperatura de depósito	113
Figura 3.21 Imágenes TEM de una muestra depositada a temperatura ambiente. Se puede observar la gran uniformidad de la lámina depositada	114

Figura 3.22 Tiempos de vida de minoritario en función de la temperatura de fabricación. A todas las muestras se les ha aplicado un tratamiento térmico de 260°C en forming gas	115
Figura 3.23 Medidas de conductancia y capacidad en función de la polarización para diferentes frecuencias	117
Figura 3.24 Densidad de estados interfaciales en la intercara a-Si: H/c-Si en función de la temperatura de depósito antes de un tratamiento térmico (cuadrados negros) y después (círculos rojos). Se presenta además un valor de D_{it} referido para a-Si:H depositado por PE-CVD con fines comparativos	118
Figura 4.1 Características J-V en condiciones de iluminación de 1 sol de una célula HIT (negro), una célula HIT con Ti (rojo), con V (azul) y con Cr (verde)	128
Figura 4.2 Eficiencia cuántica externa (EQE) de una célula HIT (negro), una célula HIT con Ti (rojo), con V (azul) y con Cr (verde). En a) se presenta la región de energía superior al <i>gap</i> del Si y en b) la de energía inferior	131
Figura 4.3 Medidas I-V a diferentes temperaturas desde 360 K hasta 220 K para: a) célula de referencia, b) célula con Ti y c) célula de V. En cada gráfica, entre medidas consecutivas, hay una diferencia de temperaturas de 20 K	133
Figura 4.4 Medidas I-V (puntos) y ajustes al modelo de los dos diodos (líneas) de una célula de referencia.....	134
Figura 4.5 Factor diodo obtenido para los dos procesos de conducción observados en función de $(1000/T)$	135
Figura 4.6 Corriente inversa de saturación obtenida para los dos procesos de conducción observados, en función de $(1000/T)$. Podemos ver asimismo las dos energías de activación obtenidas de los ajustes	136
Figura 4.7 Representación de $\left(\frac{d(\ln I)}{dV}\right)$ en función de la tensión, para la célula de titanio a diferentes temperaturas (puntos). Se ha introducido la curva de una célula HIT de referencia medida a 280 K para comparar (línea roja)	139

Figura 4.8 En a) podemos ver el clásico modelo de los dos diodos en paralelo y en b) el mismo modelo con un elemento más en serie con el diodo 1. El elemento E_1 puede ser una resistencia, un diodo o limitación por carga espacial	140
Figura 4.9 Medidas experimentales I-V y ajustes al modelo de la ecuación II.22 de dos células de silicio supersaturado: a) Ti y b) V. Vemos que en el rango de la figura (280 – 360 K) sólo existe corriente por una de las ramas del modelo	141
Figura 4.10 Corriente inversa de saturación en función de $1000/T$ del proceso de conducción observado a altas temperaturas. Vemos que la energía de activación obtenida del ajuste para la célula con Ti (negro) y para la célula con V (rojo) son iguales	143
Figura 4.11 Características I-V y sus ajustes a dos modelos diferentes para las células de Ti y de V. En la tabla se pueden ver los valores de ajuste obtenidos en cada caso	144
Figura 4.12 Corriente inversa de saturación del diodo 1 en función de $1000/T$ para las dos células de silicio supersaturado y ajuste a la ecuación II.23	145
Figura 4.13 Representación de $\ln(G_{inject})$ frente a $1000/T$, en donde $G_{inject}=I/R_{inject}$. La línea discontinua es el ajuste a la expresión IV.2	146
Figura 4.14 Curvas I-V en iluminación de la célula solar con V supersaturado	147
Figura 4.15 Para las células de Vanadio y de Titanio, en símbolos se presentan las medidas I-V en iluminación, sumando a la corriente el valor de I_{sc} . En líneas se presentan las medidas en oscuridad de las mismas células	149
Figura 4.16 En símbolos, para la célula de referencia, se presentan las medidas I-V en iluminación, sumando a la corriente el valor de I_{sc} . En líneas se presentan las medidas en oscuridad de la misma célula. En línea discontinua se ha dibujado el comportamiento de una resistencia de valor $R_{SH}=7 \cdot 10^4 \Omega$	150
Figura 4.17 EQE <i>subgap</i> de las células con silicio supersaturado de Ti y V (puntos) y de la célula HIT de referencia (línea negra)	151
Figura 4.18 Esquema de la parte frontal de la célula solar (heterounión n a-Si/i a-Si/supersaturado) y posibles caminos de conducción	154

Figura 5.1 Diagrama de bandas en iluminación propuesto por Battaglia et al. para una célula solar basada en MoO _x (a) y una célula HIT (b)	161
Figura 5.2 EQE de una célula solar basada en MoO _x (círculos) y de una célula HIT (cuadrados) bajo una iluminación de 1 sol y a temperatura ambiente	164
Figura 5.3 Densidad de corriente (J) en función de la tensión aplicada (V) medida a diferentes temperaturas de una célula solar de MoO _x . Se puede observar la clara dependencia con la temperatura de las medidas	165
Figura 5.4 Medidas de las características J-V en oscuridad (estrellas) y ajustes al modelo de los dos diodos en paralelo (líneas azules) de una célula solar, a diferentes temperaturas desde 360 K hasta 220 K. La diferencia de temperatura entre curvas consecutivas es de 20 K	166
Figura 5.5 Factor exponencial y factor de idealidad obtenidos del ajuste para una célula solar de MoO _x	168
Figura 5.6 Corriente inversa de saturación (obtenida de los ajustes a la ecuación II.22) representada en función de $1000/T$. Del ajuste de estos valores a la ecuación II.23 podemos obtener la energía de activación (E_a) asociada a cada proceso	168
Figura 5.7 Densidad de corriente en polarización inversa en condiciones de oscuridad, para temperaturas desde 360 K hasta 220 K en pasos de 20 K. También se representan los ajustes obtenidos a la expresión (II.24)	170
Figura 5.8 Corte con el eje de ordenadas de los ajustes de la ecuación (II.24) (figura 5.6) en función de $1/T$ en todo el rango de temperatura usado en este estudio. Se obtiene una energía de activación de $E_a = 0.28 \pm 0.01$ eV	171
Figura 5.9 Inverso al cuadrado de la capacidad frente a la tensión aplicada en un rango amplio de frecuencias desde 100 Hz hasta 500 KHz	173
Figura 5.10 Comportamiento de la carga de inversión en una estructura HIT. Figura extraída de la referencia	176
Figura 5.11 $1/C^2$ frente a la tensión de polarización: a) obtenida mediante simulación de una estructura HIT por Chavali et al. b) medidas experimentales sobre la célula solar MoO _x	176

Figura 5.12 Representación de V_{bi} frente a la frecuencia. V_{bi} se ha obtenido mediante el ajuste de las medidas a la ecuación V.2	178
Figura 5.13 Medidas C-f a diferentes polarizaciones en escala doble logarítmica	180
Figura 5.14 Derivada de la capacidad con respecto a la frecuencia, representada en función del logaritmo de la frecuencia. f_c es el máximo de cada curva	181
Figura 5.15 Curvas C-f medidas y los ajustes a la ecuación V.6	182
Figura 5.16 Diagrama de bandas de una célula solar con un contacto selectivo de MoO_x . Se pueden observar en la figura los diferentes caminos de conducción en condiciones de oscuridad y polarización directa: túnel, barrera Schottky, y difusión/recombinación ...	184
Figura 5.17 Diagramas de bandas de una estructura (a-Si tipo p)/(c-Si tipo n) sin polarizar (a), esa misma estructura para una polarización $V = V_1^{Dark}$ (b) y una estructura MoO_x /(c-Si tipo n) también para una polarización $V = V_1^{Dark}$	186

LISTA DE TABLAS

Tabla III.1 Diferentes especies observadas en la diagnosis óptica y su posición 94

Tabla IV.1 Valores característicos de las células solares analizadas 129

Tabla IV.2 Valores obtenidos del ajuste de las características I-V para las células de silicio supersaturado 142

Tabla V.1 Características fotovoltaicas de las células solares de MoO_x analizadas 164

Tabla V.2 Valores obtenidos del ajuste de las curvas C-f 182

LISTA DE ABREVIATURAS

a-Si:H	silicio amorfo hidrogenado
c-Si	silicio cristalino
DLTS	Deep level transient spectroscopy
DMSO	Dimethyl sulfoxide
ECR-PECVD	Electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition
EQE	External quantum efficiency
ERDA	Elastic recoil detection analysis
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
GDOES	Glow discharge optical emission spectroscopy
HIT	Heterojunction with intrinsic thin layer
HPS	High pressure sputtering
IB	Intermediate band
ITO	Indium tin oxide
MFC	Mass flow controller
MIS	Metal-insulator-semiconductor
MOS	Metal-oxide- semiconductor
MTCE	Multi-tunneling capture emission
NRA	Nuclear reaction analysis
OES	Optical emission spectroscopy
PECVD	Plasma enhanced chemical vapor deposition

PID	Proportional–integral–derivative controller
PLM	Pulsed laser annealing
RBS	Rutherford back-scattering
RF	Radio frequency
RIE	Reactive ion etching
RTA	Rapid thermal annealing
SMU	Source measure unit
TEM	Transmission electron microscopy
TMO	Transparent metal oxide
VLSI	Very large-scale integration

I. INTRODUCCIÓN



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Energía solar fotovoltaica

El efecto fotovoltaico puede definirse como la generación de una fuerza electromotriz por la absorción de radiación electromagnética en un material semiconductor que forma parte de un sistema heterogéneo, como puede ser una unión p-n [1]. Fue descubierto en 1839 por el físico francés Alexandre-Edmond Becquerel, que observó la aparición de una tensión al iluminar un electrodo inmerso en una solución electrolítica poco conductora. Posteriormente, en 1883 Charles Fritts fabricó la primera célula solar al recubrir selenio con una fina capa de oro. Su eficiencia fue inferior al 1%. No obstante, el desconocimiento de la física detrás de este efecto, paralizó su desarrollo. Tuvieron que pasar bastantes años y unos cuantos premios Nobel para que el efecto fotovoltaico se entendiera tal y como lo entendemos actualmente. Durante la primera mitad del siglo XX se desarrolló toda la mecánica cuántica a la vez que, la industria, liderada por los laboratorios Bell, desarrolló una tecnología muy avanzada en el área de las telecomunicaciones [2].

Sin duda, se puede establecer la década de los cincuenta del siglo XX como el punto de partida del desarrollo de la fotovoltaica. En 1954 Chapin, Fuller y Pearson desarrollaron una célula solar basada en silicio con una eficiencia del 6% [3]. Fue entonces cuando el programa espacial de Estados Unidos comenzó a invertir en el desarrollo de paneles fotovoltaicos. El 17 de marzo de 1958, el satélite Vanguard 1 de los Estados Unidos fue puesto en órbita siendo el primer ingenio artificial en el espacio alimentado con energía fotovoltaica. A día de hoy el Vanguard 1 es el satélite que más tiempo lleva en el espacio orbitando, ya que los tres satélites lanzados previamente a él se precipitaron contra la tierra. El posterior desenfreno en torno a la carrera espacial entre Estados Unidos y la Unión Soviética fue la principal vía de desarrollo de esta industria, ya que los prohibitivos precios de fabricación de los paneles, unidos a unas eficiencias discretas, imposibilitaban su implantación terrestre a gran escala [1].



Figura 1.1 Imagen del satélite Vanguard 1.

La siguiente fecha clave en el desarrollo de la industria fotovoltaica es el 16 de octubre de 1973. Ese día, como parte de la estrategia política derivada de la Guerra del Yom Kippur, la OPEP detuvo la producción de crudo y estableció un embargo para los envíos petrolíferos hacia Occidente, especialmente hacia Estados Unidos. A raíz de ese embargo la sociedad entendió la importancia de no depender de combustibles fósiles y se comenzó a invertir mucho esfuerzo material y humano para desarrollar alternativas sostenibles.

En lo que respecta a la investigación y a la industria fotovoltaica, el empujón de la década de los 70 se alarga hasta nuestros días. En términos económicos, en 1976 el coste de una instalación fotovoltaica era de 76 \$/W mientras que en 2018 el coste fue de tan solo 0.3 \$/W. Esta reducción tan drástica ha sido causada principalmente por la economía de escala, que en fotovoltaica sigue una curva de aprendizaje, cuya tendencia es la de reducir un 24% el coste de fabricación cada vez que se duplica la potencia instalada en el mundo [4]. Dicha curva es conocida como la ley de Swanson, en honor al fundador de la compañía SunPower, y en mayor o menor medida se viene cumpliendo en los últimos 38 años, tal y como se observa en la figura 1.2. A finales de 2017 se estima que la potencia instalada en el planeta era de 415 GWp y a finales de 2018 de 500 GWp [5,6].

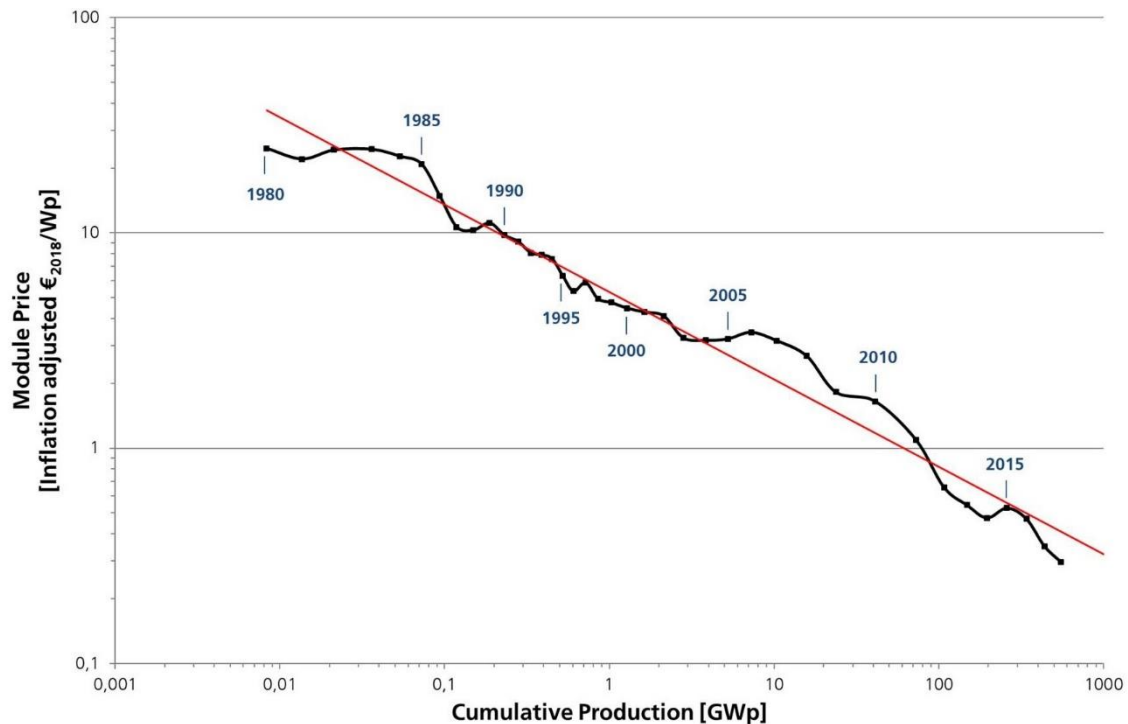


Figura 1.2 Evolución del precio del vatio fotovoltaico (ajustado a la inflación de los últimos 38 años) en función de la potencia instalada acumulada [6].

1.2 La importancia del silicio

Son comunes en los círculos científicos las discusiones en torno a nuevas teorías o nuevos materiales que van a cambiar el paradigma en unas áreas o en otras. Como consecuencia, se sugiere superar el discurso establecido, abandonar una idea errónea o la utilización de nuevos materiales con mejores propiedades. Por supuesto, y como no puede ser de otra manera, unas veces tienen razón los que defienden el nuevo paradigma y en otras ocasiones no. Sin lugar a dudas, el material que ha causado y causa dicha controversia en el área de los semiconductores es el silicio. Es difícil (por no decir imposible) haber investigado en esta área y no haber escuchado o pronunciado la frase: “El silicio está muerto”.

Prácticamente desde el origen de la microelectrónica a gran escala, entendiendo como tal la invención del transistor bipolar y del circuito integrado, el silicio ha sido el material clave. Con una diferencia de seis meses, entre 1958 y 1959, Jack Kilby y Robert Noyce desarrollaron sendos prototipos de circuito integrado a partir de la idea de que todo circuito electrónico podía fabricarse en un único bloque de semiconductor. A partir de esos prototipos y a lo largo de la segunda mitad del siglo XX y del siglo XXI, se ha

desarrollado toda la industria microelectrónica, cuyo mercado generó en el año 2017 ventas por un importe solo comparable a la industria farmacéutica o de la automoción [2]. Este desarrollo tan grande ha ido ligado a un avance en el conocimiento y en la tecnología en torno al silicio muy importante, y que ha sido aprovechada en otras áreas.

A priori, el silicio no es el material más adecuado para conseguir las eficiencias más altas en una célula solar, pero su gran abundancia (el 28% de la corteza terrestre es silicio) junto con la tecnología heredada de la industria microelectrónica le han convertido en el líder indiscutible también en fotovoltaica. De los 415 GWp instalados de energía fotovoltaica en el mundo, el 95 % son producidos por paneles de silicio, cristalino o multicristalino [6]. Viendo la figura 1.3 nos hacemos una idea clara de la importancia del silicio en la producción actual y futura de energía fotovoltaica.

Actualmente, el récord de eficiencia de conversión fotovoltaica en células solares basadas en silicio es del 26.7% [7, 8], muy cercano ya al límite del 30 % propuesto por Shockley-Queisser para una célula solar de homounión de silicio [9]. Este récord, obtenido por la empresa Kaneka, ha sido logrado al combinar la estructura HIT (*Heterojunction with intrinsic thin layer*) con un contacto posterior interdigitado (IBC). En comparación con el estado del arte de las células clásicas de homounión de silicio, la célula HIT de Kaneka supera en un 1% su eficiencia de conversión [7].

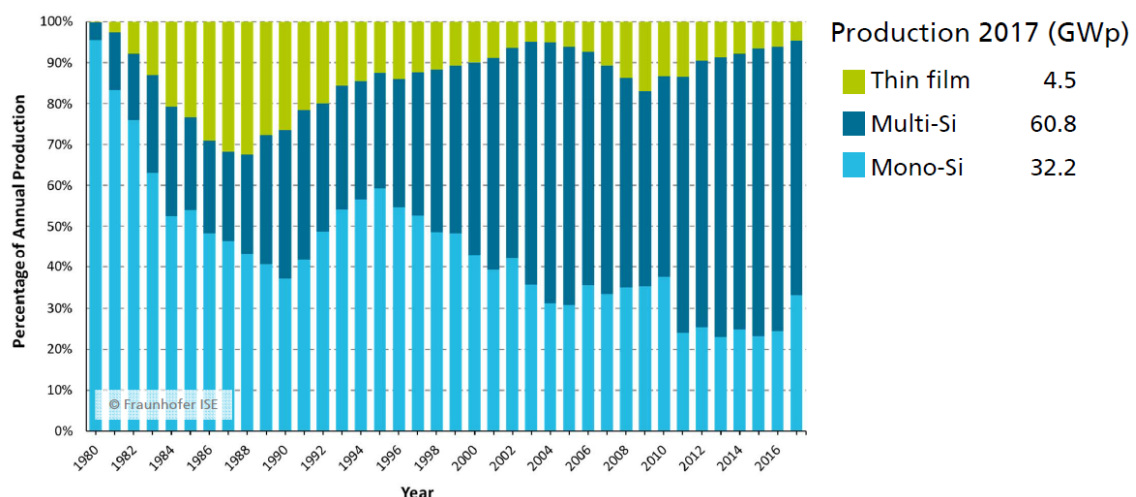


Figura 1.3 Porcentaje de energía producida por cada una de las tecnologías, sobre el total de producción fotovoltaica, desde 1980 hasta 2017 [6].

Sin embargo, como hemos visto, las homouniones convencionales de silicio p-n todavía dominan el mercado de células solares. La ausencia de procesos de fabricación a altas temperaturas en la fabricación de células HIT, hace que esta tecnología sea más amigable con obleas más delgadas, a diferencia de los procesos de dopado en células solares de homounión convencionales. Estas células estándar también tienen otras limitaciones tales como las pérdidas por recombinación [10] y los efectos por alto dopado [11], que imponen un límite a su eficiencia. Las células HIT han sido ampliamente estudiadas y caracterizadas [12-14], sin embargo, la búsqueda de mayores eficiencias ha hecho que la estructura básica evolucione y el análisis por lo tanto también [15-17]. Desde que en 1992 Sanyo presentara el concepto de célula HIT [18], muchos grupos de investigación han trabajado en el análisis, mejora y optimización de esta estructura hasta llegar al récord actual.

1.3 Células de banda intermedia

En esa búsqueda de obtener cada vez mayores eficiencias, se desarrolla en 1997 la teoría de la banda intermedia [19]. Esta teoría propone crear un material semiconductor con una banda de estados permitidos en el seno de su *gap*. De este modo, los profesores A. Martí y A. Luque defienden que una célula solar con el *gap* propicio y que integre un material de banda intermedia podría alcanzar una eficiencia de hasta un 63 %, superando ampliamente el límite de Shockley y Queisser para células de homounión [9].

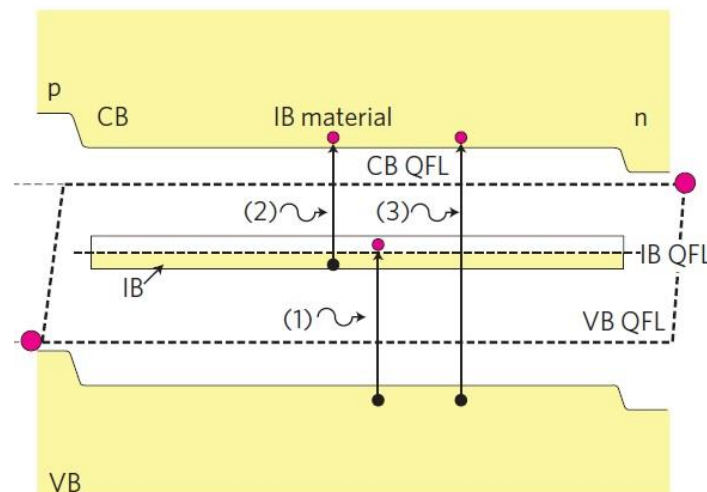


Figura 1.4 Diagrama de bandas de un material de banda intermedia situado entre un semiconductor tipo p y un semiconductor tipo n [20].

Para entender este concepto vamos a fijarnos en la figura 1.4. En ella vemos un material de banda intermedia entre un semiconductor tipo n y otro tipo p. En dicho material se ha creado (ahora veremos cómo) una banda de estados permitidos en el interior del *gap* de energías prohibidas del semiconductor. Lo que se pretende conseguir con esta banda es que, al iluminar este material, la corriente fotogenerada aumente al haber creado un segundo camino de generación de portadores, paralelo a la generación banda de valencia-banda de conducción propia de los semiconductores (camino (3) en la figura 4.1). Esto se lograría dado que la banda intermedia permite que un electrón promocione desde la banda de valencia a la banda intermedia y desde la banda intermedia a la banda de conducción, mediante la absorción de dos fotones de energía menor al *gap* del semiconductor (caminos (1) y (2) de la figura 4.1). La aplicación de estos materiales a la fabricación de células solares se traduciría en un incremento en la eficiencia, ya que se podría aprovechar la parte del espectro solar menos energética. Dada la importancia industrial del silicio, formar una banda intermedia en él y fabricar una célula solar con este material es un objetivo muy interesante desde el punto de vista de la investigación y de la industria.

Sin embargo, esta tarea no es fácil. La banda intermedia debe cumplir una serie de propiedades para que se logre el efecto deseado. En primer lugar, la banda intermedia debe estar semillena, ya que de estar completamente vacía la probabilidad de que un portador pasase de la banda intermedia a la banda de conducción sería despreciable. Si la banda intermedia estuviese llena ocurriría lo mismo entre la banda de valencia y la banda intermedia. Esta condición supone que el material de banda intermedia tiene un carácter metálico [21]. Por otro lado, la banda intermedia debe tener una cierta dispersión, ya que de ser un nivel discreto se produciría recombinación no radiativa [22]. Finalmente, la banda intermedia debe estar aislada eléctricamente, tanto de los contactos como de las otras bandas. De no ser así, la banda intermedia estaría contactada y la tensión de circuito abierto del dispositivo quedaría reducida, lo que ocasionaría un descenso en la potencia extraída de la misma. Cualquiera de estos requerimientos es indispensable para lograr un aumento en la eficiencia de la célula [20].

En cuanto a cómo formar una banda intermedia en un semiconductor, existen tres procesos tecnológicos diferentes asociados a tres conceptos diferentes:

- **Aleaciones altamente desajustadas.** Este tipo de materiales son el resultado de la manipulación de un semiconductor compuesto. En dicho semiconductor se sustituye una de las especies atómicas que lo forman por un elemento con un tamaño o con una electronegatividad muy diferente. El efecto que se consigue es que los niveles energéticos de los diferentes átomos interaccionen entre sí provocando un desdoblamiento de bandas, resultando en una estructura similar a una banda intermedia. Algunos de los materiales más destacados en esta área son GaNPAs y el $\text{ZnO}_{1-x}\text{Te}_x$ [23-26].
- **Puntos cuánticos.** En este caso, la formación de la banda intermedia se consigue usando ingeniería de bandas. Mediante el depósito alternado de varias capas de dos semiconductores con un *gap* muy diferente, se consigue la formación de puntos cuánticos. Esos puntos crean niveles discretos de energía determinados por las dimensiones del pozo, pero, si los puntos se fabrican con la cercanía y periodicidad adecuada, los niveles discretos pueden llegar a solaparse y por lo tanto formarse una banda. Con esta tecnología, se han fabricado células solares de banda intermedia en diferentes materiales [27-29].
- **Materiales supersaturados.** El estudio de estos materiales es una parte importante de esta tesis doctoral. Si introducimos una impureza profunda en un semiconductor tradicional, silicio, por ejemplo, se creará un estado localizado en el *gap*, lejos de las bandas. Cuando la concentración de esas impurezas es suficientemente alta y por lo tanto la distancia entre ellas suficientemente baja, las funciones de onda asociadas a los estados energéticos de sus electrones comienzan a solapar y, debido al principio de exclusión de Pauli, se ocasiona un desdoblamiento de los niveles energéticos. Este desdoblamiento es lo que provoca en última instancia la formación de una banda. La concentración mínima necesaria para que esto se produzca se conoce como límite de Mott, y depende del radio atómico de la impureza introducida y del semiconductor en el que se introduce [30]. La diferencia fundamental con las aleaciones altamente desajustadas es que en los materiales supersaturados, en teoría, la posición de las bandas originales se mantiene en el nuevo material de banda intermedia, mientras que, en las aleaciones altamente desajustadas, o bien la banda de valencia,

o bien la de conducción cambian su posición. Se han fabricado materiales supersaturados principalmente basados en Si, introduciendo titanio (Ti), vanadio (V), azufre (S), zirconio (Zr) o selenio (Se) [31-34]. También sobre otros semiconductores de *gap* mayor como el GaP [35].

Varios grupos de investigación han publicado trabajos en donde presentan resultados de células solares de banda intermedia ya fabricadas [27, 36], pero todavía no se ha logrado un incremento en la eficiencia final de la célula. Para ello, es necesario realizar un trabajo de análisis de los procesos de este tipo de materiales que permitan diseñar las nuevas estrategias para el futuro.

1.4 Células solares con contactos selectivos

La banda intermedia no es el único camino hacia la consecución de mayores eficiencias en silicio. Como hemos visto, el récord actual de una célula solar basada en silicio es de 26.7 % [7] en una célula de heterounión basada en la estructura HIT. Una de las limitaciones de las células HIT convencionales es la absorción parásita de luz que se produce en el emisor de silicio amorfo [37]. En los últimos años se han publicado varios trabajos con el propósito de reemplazar esos emisores dopados con materiales alternativos. El objetivo es lograr una intercara selectiva de portadores entre un material (que hace las funciones de emisor) y el absorbedor [38-40]. En principio, el funcionamiento es el mismo que el de una célula solar convencional: un fotón genera un par electrón-hueco, y ese par es separado y extraído del dispositivo. Sin embargo, en estos dispositivos selectivos, la separación de carga ocurre de manera totalmente diferente. En estas células, existen intercaras o capas selectivas que bloquean el paso de un tipo portador a la vez que permiten el paso de portadores del tipo opuesto.

Existen diferentes materiales que han demostrado formar excelentes contactos selectivos sobre silicio cristalino, como por ejemplo: láminas orgánicas [41, 42], sales de fluor [39, 43] u óxidos de metales de transición (TMO) [44, 45]. Actualmente, los semiconductores orgánicos son inestables en contacto con la atmósfera, ya que sufren fotodegradación [46]. Por esta razón, se está investigando activamente la combinación de estos materiales con silicio cristalino. Sobre silicio tipo n, el fluoruro de litio [39, 47] y el dióxido de titanio [48] se han utilizado como contacto selectivo de electrones, mientras que el óxido de molibdeno (MoO_x) y el óxido de tungsteno (WO_x) se han utilizado como

contacto selectivo de huecos sobre el mismo tipo de sustrato [49-51]. Como gran ventaja a la hora de fabricar estos materiales, nos encontramos que la mayoría de ellos se pueden depositar por evaporación o incluso a partir de una solución [52], y además son procesos con un bajo coste económico y aptos para depósitos de grandes superficies. Recientemente, se ha obtenido una eficiencia del 22.5% en una célula solar usando MoO_x como contacto selectivo de huecos sobre silicio cristalino tipo n [53]. El gran interés suscitado por estos materiales en los últimos años se puede ver en la figura 1.5. En ella se ha representado en a) el número de publicaciones y en b) el número de citas indexadas en la web of Knowledge [54], buscando como tema el texto “*dopant free solar cell*”.

Los TMO se han estudiado en profundidad en dispositivos basados en semiconductores orgánicos [55-57], en aplicaciones electrónicas [58, 59], y más recientemente algunos trabajos han estudiado las propiedades de estos materiales al formar heterouniones con c-Si. Los principios físicos que explican el comportamiento de los portadores fotogenerados en estos dispositivos han sido propuestos por Battaglia *et al.* [51], sin embargo, aún no existe un consenso claro sobre los mecanismos que rigen el transporte en condiciones de oscuridad. Parte de esta tesis doctoral trata de aclarar cómo son esos procesos y los mecanismos físicos subyacentes.

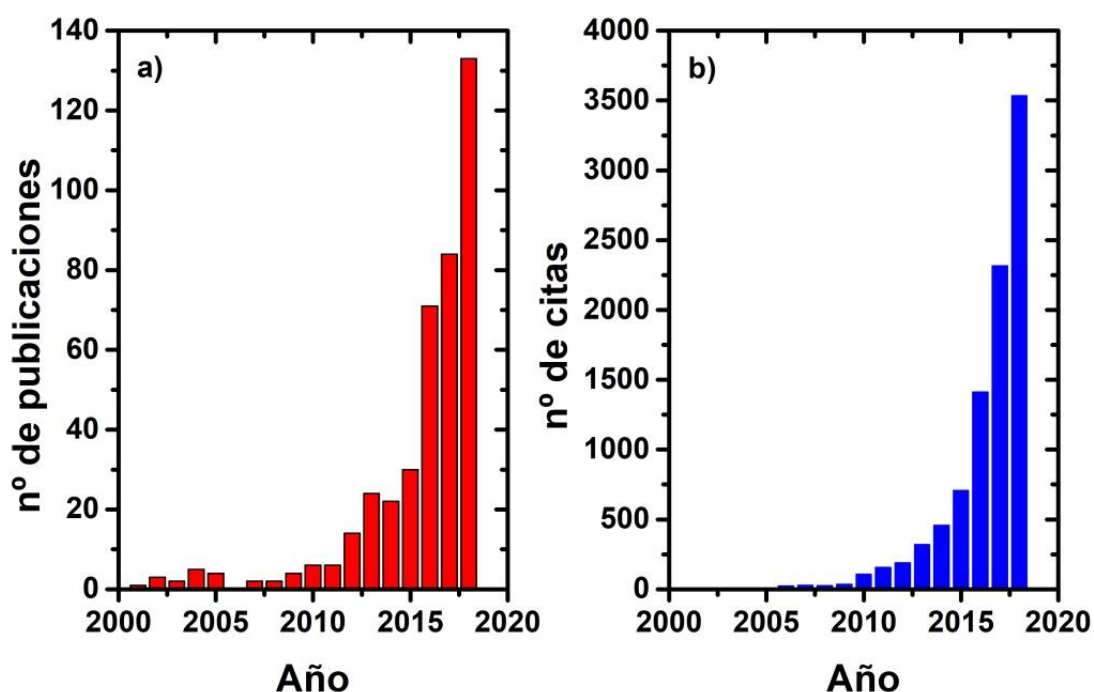


Figura 1.5 a) Número de publicaciones con el texto “*dopant free solar cell*” en su título y en b) número de citas de esas publicaciones en los últimos años.

1.5 Objetivos y estructura de la memoria

El objetivo principal de esta tesis es desarrollar nuevos materiales y estructuras fotovoltaicas con un alto potencial de incrementar la eficiencia de conversión en células solares basadas en silicio. Se han seleccionado las células de heterounión como el núcleo central de la tesis, ya que ostentan el récord de eficiencia para células basadas en silicio y tienen un futuro abierto a incorporar nuevos materiales y nuevas estructuras. Para lograr este objetivo se han marcado tres líneas principales de trabajo:

- Desarrollo y caracterización de materiales propios de una heterounión de silicio.
- Fabricación y caracterización de células solares de heterounión con materiales de banda intermedia.
- Fabricación y caracterización de células solares con nuevas heterouniones.

El primer punto está centrado en la fabricación y análisis de silicio amorfo. Este material se deposita habitualmente mediante la técnica PECVD (*Plasma enhanced chemical vapor deposition*). En esta tesis se ha epositado silicio amorfo mediante las técnicas de pulverización catódica de alta presión (HPS de sus siglas en inglés *High pressure sputtering*) y ECR-PECVD (*Electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition*). Mediante un procedimiento iterativo consistente en depósito-caracterización-análisis-depósito, se han definido las condiciones óptimas de depósito para lograr materiales de alta calidad. En el capítulo 3 de la memoria se presentan los resultados más importantes sobre este proceso.

El segundo punto consiste en la introducción de materiales de banda intermedia en una estructura HIT de célula solar. El objetivo de esta integración es aumentar la respuesta en el infrarrojo de este tipo de células solares. Para lograr este objetivo se implantaron Ti, V y Cr en silicio cristalino tipo p y se sometió al material a un recocido laser PLM (*pulsed laser melting*). Posteriormente se terminó la célula con una estructura HIT clásica. Con la célula ya fabricada, su caracterización se centró en la respuesta *subgap* de la misma, así como en la comprensión de los mecanismos de transporte que gobiernan la conducción en estos materiales. El capítulo 4 muestra todo el trabajo realizado para alcanzar este objetivo.

Finalmente, el capítulo 5 versa sobre células solares con contactos selectivos. Dado la novedad de concepto que supone hacer células solares sin un dopante p y otro n,

el objetivo que se pretende alcanzar en este punto es explicar los mecanismos de conducción de portadores en este tipo de células. Para ello se han fabricado células solares basadas en una heterounión MoO_x / silicio cristalino tipo n y se ha realizado una caracterización eléctrica de las mismas. Mediante medidas J - V , C - V , C - f y fotocorriente, se han identificado los procesos de transporte de portadores más importantes en dichas células.

Las técnicas experimentales utilizadas en cada uno de estos capítulos serán descritas en el capítulo 2, a continuación de la presente introducción. Por último, aunque en cada capítulo se presenten las conclusiones más importantes, en el capítulo final serán enumeradas de nuevo para enlazarlas con posibles trabajos futuros a los cuales puede dar pie esta investigación.

Bibliografía

- [1] F. Sánchez Quesada and G. González Díaz, EUDEMA, Ed. *Electronica y Materiales. Dispositivos fotovoltaicos*. Madrid: EUDEMA, 1988.
- [2] I. Mártel de la Plaza, E. Complutense, Ed. *Microelectrónica, la historia de la mayor revolución silenciosa del siglo XX*, 1 ed. Madrid, 2018.
- [3] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Pearson, "A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power," *Journal of Applied Physics*, vol. 25, no. 5, pp. 676-677, 1954 1954, doi: 10.1063/1.1721711.
- [4] I. Mártel de la Plaza. "Un poco de ciencia, por favor." <https://blogs.publico.es/ignacio-martil/>
- [5] "IEA-PVPS_T1_35_Snapshot2019-Report" www.iea-pvps.org
- [6] "PHOTOVOLTAICS REPORT," Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems - ISE, Freiburg, 2019.
- [7] M. A. Green *et al.*, "Solar cell efficiency tables (Version 53)," *Progress in Photovoltaics*, vol. 27, no. 1, pp. 3-12, Jan 2019, doi: 10.1002/pip.3102.
- [8] K. Yoshikawa *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%," *Nature Energy*, Article vol. 2, p. 17032, 03/20/online 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [9] W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 32, no. 3, pp. 510-&, 1961 1961, doi: 10.1063/1.1736034.
- [10] A. Richter, S. W. Glunz, F. Werner, J. Schmidt, and A. Cuevas, "Improved quantitative description of Auger recombination in crystalline silicon," *Physical Review B*, vol. 86, no. 16, Oct 9 2012, Art no. 165202, doi: 10.1103/PhysRevB.86.165202.
- [11] A. Cuevas, P. A. Basore, G. GiroultMatlakowski, and C. Dubois, "Surface recombination velocity of highly doped n-type silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 6, pp. 3370-3375, Sep 15 1996, doi: 10.1063/1.363250.
- [12] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, and B. Rech, "Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, Jan 15 2010, Art no. 023711, doi: 10.1063/1.3267316.
- [13] X. Zhang, S. Hargreaves, Y. Wan, and A. Cuevas, "Surface passivation of crystalline silicon by sputter deposited hydrogenated amorphous silicon," *Physica Status Solidi-*

- Rapid Research Letters*, vol. 8, no. 3, pp. 231-234, Mar 2014, doi: 10.1002/pssr.201308253.
- [14] J. Ge, Z. P. Ling, J. Wong, R. Stangl, A. G. Aberle, and T. Mueller, "Analysis of intrinsic hydrogenated amorphous silicon passivation layer growth for use in heterojunction silicon wafer solar cells by optical emission spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, no. 23, Jun 21 2013, Art no. 234310, doi: 10.1063/1.4810900.
 - [15] K. Masuko *et al.*, "Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency With Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 4, no. 6, pp. 1433-1435, Nov 2014, doi: 10.1109/jphotov.2014.2352151.
 - [16] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, and E. Maruyama, "Development status of high-efficiency HIT solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 18-21, Jan 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.030.
 - [17] Y. Tsunomura *et al.*, "Twenty-two percent efficiency HIT solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6-7, pp. 670-673, Jun 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.02.037.
 - [18] M. Tanaka *et al.*, "Development of new a-Si c-Si heterojunction solar cell – AJC-HIT (Artificially constructed junction-heterojunction with intrinsic thin-layer," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 31, no. 11, pp. 3518-3522, Nov 1992, doi: 10.1143/jjap.31.3518.
 - [19] A. Luque and A. Marti, "Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 26, pp. 5014-5017, Jun 30 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.5014.
 - [20] A. Luque, A. Marti, and C. Stanley, "Understanding intermediate-band solar cells," *Nature Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 146-152, Mar 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.1.
 - [21] J. Olea, "Procesos de implantación iónica para semiconductores de banda intermedia," Doctor, Física aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
 - [22] W. Shockley and W. T. Read, "Statistic of the recombinations of holes and electrons," *Physical Review*, vol. 87, no. 5, pp. 835-842, 1952, doi: 10.1103/PhysRev.87.835.
 - [23] M. Welna, K. Zelazna, A. Letoublon, C. Cornet, and R. Kudrawiec, "Stability of the intermediate band energy position upon temperature changes in GaNP and GaNPAs," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 196, pp. 131-137, Jul 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2019.03.039.
 - [24] W. Shan *et al.*, "Band anticrossing in GaInNAs alloys," *Physical Review Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 1221-1224, Feb 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.1221.
 - [25] K. M. Yu *et al.*, "Diluted II-VI oxide semiconductors with multiple band gaps," *Physical Review Letters*, vol. 91, no. 24, Dec 2003, Art no. 246403, doi: 10.1103/PhysRevLett.91.246403.
 - [26] M. Ting *et al.*, "ZnO_{1-x}Te_x highly mismatched alloys beyond the dilute alloy limit: Synthesis and electronic band structure," *Journal of Applied Physics*, vol. 125, no. 15, Apr 2019, Art no. 155702, doi: 10.1063/1.5088852.
 - [27] H. Hosokawa *et al.*, "Solution-processed intermediate-band solar cells with lead sulfide quantum dots and lead halide perovskites," *Nature Communications*, vol. 10, Jan 2019, Art no. 43, doi: 10.1038/s41467-018-07655-3.
 - [28] A. Marti *et al.*, "Production of photocurrent due to intermediate-to-conduction-band transitions: A demonstration of a key operating principle of the intermediate-band solar cell," *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 24, Dec 2006, Art no. 247701, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.247701.
 - [29] I. Ramiro *et al.*, "Analysis of the intermediate-band absorption properties of type-II GaSb/GaAs quantum-dot photovoltaics," *Physical Review B*, vol. 96, no. 12, Sep 2017, Art no. 125422, doi: 10.1103/PhysRevB.96.125422.
 - [30] N. F. Mott, "METAL-INSULATOR TRANSITION," *Reviews of Modern Physics*, vol. 40, no. 4, pp. 677-&, 1968, doi: 10.1103/RevModPhys.40.677.
 - [31] E. Garcia-Hemme *et al.*, "Sub-bandgap spectral photo-response analysis of Ti supersaturated Si," *Applied Physics Letters*, vol. 101, no. 19, Nov 5 2012, Art no. 192101, doi: 10.1063/1.4766171.

- [32] E. Garcia-Hemme, D. Montero, R. Garcia-Hernansanz, J. Olea, I. Martil, and G. Gonzalez-Diaz, "Insulator-to-metal transition in vanadium supersaturated silicon: variable-range hopping and Kondo effect signatures," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 49, no. 27, Jul 13 2016, Art no. 275103, doi: 10.1088/0022-3727/49/27/275103.
- [33] D. Pastor *et al.*, "Electrical decoupling effect on intermediate band Ti-implanted silicon layers," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 46, no. 13, Apr 3 2013, Art no. 135108, doi: 10.1088/0022-3727/46/13/135108.
- [34] F. Liu *et al.*, "On the insulator-to-metal transition in titanium-implanted silicon," *Scientific Reports*, vol. 8, Mar 7 2018, Art no. 4164, doi: 10.1038/s41598-018-22503-6.
- [35] J. Olea *et al.*, "Strong subbandgap photoconductivity in GaP implanted with Ti," *Progress in Photovoltaics*, vol. 26, no. 3, pp. 214-222, Mar 2018, doi: 10.1002/pip.2974.
- [36] S. Silvestre *et al.*, "Sub-Bandgap External Quantum Efficiency in Ti Implanted Si Heterojunction with Intrinsic Thin Layer Cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, Dec 2013, Art no. 122302, doi: 10.7567/jjap.52.122302.
- [37] Z. C. Holman *et al.*, "Current Losses at the Front of Silicon Heterojunction Solar Cells," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 2, no. 1, pp. 7-15, Jan 2012, doi: 10.1109/jphotov.2011.2174967.
- [38] J. Bullock *et al.*, "Efficient silicon solar cells with dopant-free asymmetric heterocontacts," *Nature Energy*, vol. 1, Jan 25 2016, Art no. 15031, doi: 10.1038/nenergy.2015.31.
- [39] J.-H. Yang *et al.*, "Dopant-Free Hydrogenated Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cells Using Molybdenum Oxide and Lithium Fluoride," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 45, pp. 23459-23468, Nov 14 2013, doi: 10.1021/jp4031656.
- [40] C. Battaglia *et al.*, "Hole Selective MoO_x Contact for Silicon Solar Cells," *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 967-971, Feb 2014, doi: 10.1021/nl404389u.
- [41] D. Zielke, A. Pazidis, F. Werner, and J. Schmidt, "Organic-silicon heterojunction solar cells on n-type silicon wafers: The BackPEDOT concept," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 131, pp. 110-116, Dec 2014, doi: 10.1016/j.solmat.2014.05.022.
- [42] D. Zielke, C. Niehaves, W. Loevenich, A. Elschner, M. Hoerteis, and J. Schmidt, "Organic-silicon solar cells exceeding 20% efficiency," *5th International Conference on Silicon Photovoltaics, Siliconpv 2015*, vol. 77, pp. 331-339, 2015 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.047.
- [43] Y. Wan *et al.*, "Magnesium Fluoride Electron-Selective Contacts for Crystalline Silicon Solar Cells," *Acs Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, no. 23, pp. 14671-14677, Jun 15 2016, doi: 10.1021/acsami.6b03599.
- [44] M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, and M. Hermle, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 142, pp. 34-41, Nov 2015, doi: 10.1016/j.solmat.2015.05.031.
- [45] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroeger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 40, pp. 5408-5427, Oct 23 2012, doi: 10.1002/adma.201201630.
- [46] M. Jorgensen, K. Norrman, and F. C. Krebs, "Stability/degradation of polymer solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 7, pp. 686-714, Jul 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.01.005.
- [47] H.-D. Um, N. Kim, K. Lee, I. Hwang, J. H. Seo, and K. Seo, "Dopant-Free All-Back-Contact Si Nanohole Solar Cells Using MoO_x and LiF Films," *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 981-987, Feb 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03955.
- [48] K. A. Nagamatsu *et al.*, "Titanium dioxide/silicon hole-blocking selective contact to enable double-heterojunction crystalline silicon-based solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 12, Mar 23 2015, Art no. 123906, doi: 10.1063/1.4916540.
- [49] L. G. Gerling, S. Mahato, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, "Characterization of Transition Metal Oxide/Silicon Heterojunctions for Solar Cell Applications," *Applied Sciences-Basel*, vol. 5, no. 4, pp. 695-705, Dec 2015, doi: 10.3390/app5040695.

- [50] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, and C. Battaglia, "Molybdenum oxide MoO_x: A versatile hole contact for silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, Dec 8 2014, Art no. 232109, doi: 10.1063/1.4903467.
- [51] C. Battaglia *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 11, Mar 17 2014, Art no. 113902, doi: 10.1063/1.4868880.
- [52] J. Tong, Y. Wan, J. Cui, S. Lim, N. Song, and A. Lennon, "Solution-processed molybdenum oxide for hole-selective contacts on crystalline silicon solar cells," *Applied Surface Science*, vol. 423, pp. 139-146, Nov 30 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.011.
- [53] J. Geissbuehler *et al.*, "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 8, Aug 24 2015, Art no. 081601, doi: 10.1063/1.4928747.
- [54] "Journal Citation Reports." www.webofknowledge.com (accessed).
- [55] S. R. Hammond *et al.*, "Low-temperature, solution-processed molybdenum oxide hole-collection layer for organic photovoltaics," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 7, pp. 3249-3254, 2012 2012, doi: 10.1039/c2jm14911g.
- [56] J. Meyer and A. Kahn, "Electronic structure of molybdenum-oxide films and associated charge injection mechanisms in organic devices," *Journal of Photonics for Energy*, vol. 1, 2011 2011, Art no. 011109, doi: 10.1117/1.3555081.
- [57] K. H. Wong, K. Ananthanarayanan, J. Luther, and P. Balaya, "Origin of Hole Selectivity and the Role of Defects in Low-Temperature Solution-Processed Molybdenum Oxide Interfacial Layer for Organic Solar Cells," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, no. 31, pp. 16346-16351, Aug 9 2012, doi: 10.1021/jp303679y.
- [58] Z. Q. Liu *et al.*, "Metal-Insulator Transition in SrTiO_{3-x} Thin Films Induced by Frozen-Out Carriers," *Physical Review Letters*, vol. 107, no. 14, Sep 28 2011, Art no. 146802, doi: 10.1103/PhysRevLett.107.146802.
- [59] Z. Q. Liu *et al.*, "Reversible metal-insulator transition in LaAlO₃ thin films mediated by intragap defects: An alternative mechanism for resistive switching," *Physical Review B*, vol. 84, no. 16, Oct 7 2011, Art no. 165106, doi: 10.1103/PhysRevB.84.165106.

II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES



CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Técnicas de fabricación de láminas de silicio amorfo

Como ya se ha comentado en la introducción, el silicio amorfo se ha fabricado y se fabrica generalmente mediante la técnica PECVD. En esta sección se presentan las técnicas alternativas que se han utilizado para realizar depósitos de silicio amorfo hidrogenado, así como las técnicas utilizadas para fabricar dispositivos basados en dicho material para su posterior análisis. Dado el gran número de técnicas utilizadas, se ha indicado en cada una de ellas si fueron realizadas por terceros o no, con la idea de facilitar al lector esta discriminación.

2.1.1 Pulverización Catódica de alta presión

Como punto de partida de la presente tesis, se realizó el montaje de un sistema de pulverización catódica de alta presión (HPS de sus siglas en inglés, *high pressure sputtering*). Dicho sistema nos permite hacer depósitos nanométricos de cualquier material, muy homogéneos y a un ritmo de crecimiento notablemente alto.

La técnica de pulverización catódica ha sido ampliamente estudiada y son múltiples sus aplicaciones actuales en la industria [1]. Entre sus principales ventajas podemos destacar que, materiales con un alto punto de fusión y que se evaporan con dificultad, o que directamente no se evaporan mediante otras técnicas, pueden ser depositados con facilidad gracias a la pulverización catódica. Hay varios tipos de pulverización catódica, que van desde la descarga *DC* (corriente continua) en materiales conductores a la más sofisticada pulverización catódica con magnetrón funcionando en radio frecuencia (*RF*) [1]. El principal motivo de usar una señal alterna en radiofrecuencia es para depositar aislantes, dado que mediante la descarga en *DC* no es posible [1]. En todas ellas la idea siempre es la siguiente: se trata de bombardear la superficie del blanco que queremos pulverizar con iones de gas muy energéticos. Cuando las partículas chocan con el blanco con energías comprendidas entre 5 y 10 keV, provocan la migración de átomos del blanco al gas. Los átomos del blanco son así arrancados y se depositan sobre un sustrato para formar láminas delgadas o recubrimientos. Estos márgenes de energía

se deben cumplir, ya que por encima de 10 keV se produciría implantación iónica y por debajo de 5 keV no se lograría arrancar átomos del blanco.

El proceso anteriormente descrito debe desarrollarse en condiciones de vacío. Típicamente ese vacío es del orden de 10^{-2} - 10^{-3} mbar para la pulverización catódica en radiofrecuencia y de 10^{-5} mbar en pulverización por magnetrón [2-4]. La elección de la presión de trabajo es muy importante, ya que nos va a repercutir en valores tan determinantes como la velocidad de depósito o la energía con la que llegan los átomos pulverizados al sustrato. Para hacernos una idea, con una presión de $5 \cdot 10^{-3}$ mbar los átomos arrancados del blanco tienen un recorrido libre medio de 1 cm antes de colisionar con átomos del plasma [5]. Con un recorrido libre medio tan grande, los átomos arrancados del blanco pueden llegar a colisionar con el sustrato con una energía muy elevada, y por lo tanto dar lugar al denominado *re-sputtering* [1]. Como consecuencia, se generan defectos en el material depositado y, sobretodo, en la intercara entre este y el sustrato. Vemos por lo tanto que la presión tiene una notable influencia en la dinámica del plasma, y es la principal motivación del montaje del sistema de pulverización catódica de alta presión.

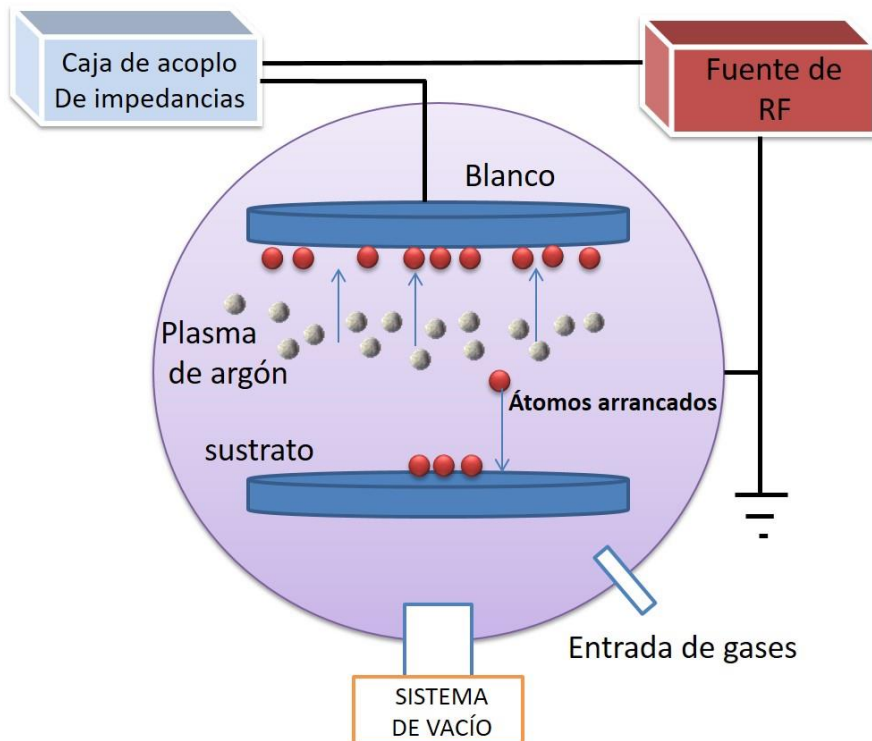


Figura 2.1 Esquema básico de un sistema de pulverización catódica RF.

La técnica HPS fue inicialmente presentada por U. Pope y sus colaboradores con el objeto de depositar superconductores basados en óxidos metálicos [6-8]. La presión de trabajo puede variar de 10^{-2} mbar a 5 mbar, de modo que el recorrido libre medio de las especies presentes en el plasma se reduce considerablemente. Por ejemplo, a una presión de trabajo de 1 mbar, las partículas extraídas del blanco colisionan con los átomos del gas, perdiendo así parte de su energía [9]. Esos átomos termalizan a una corta distancia del cátodo (alrededor de 2 mm para átomos pulverizados y 3 mm para átomos del gas reflejados) y llegan al sustrato por un proceso de difusión. A esta presión, el recorrido libre medio para electrones es de aproximadamente 0.5 mm y solo de 0.05 mm para iones [10]. Por lo tanto, con el método de depósito HPS evitamos que las especies con alta energía impacten en el sustrato, reduciendo en gran medida el daño de la intercara y de la película en crecimiento. En nuestro caso, para depositar capas de silicio amorfo hidrogenado para células solares HIT, esta propiedad es crucial, ya que el triunfo de la estructura HIT radica en la buena pasivación de la intercara entre el silicio amorfo y el cristalino.

Como se ha indicado en el inicio de esta sección, se ha realizado el montaje de un sistema de pulverización catódica de alta presión. Dada la magnitud de dicho proceso he considerado que su desarrollo se encuadraba más dentro de un capítulo de resultados. Por ese motivo en el capítulo 3 se da una descripción pormenorizada de esta técnica.

2.1.2 ECR-CVD

La técnica de depósito químico en fase vapor con resonancia electrón-ciclotrón (ECR-PECVD de sus siglas en inglés *electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition*) es una técnica de plasma remoto ampliamente estudiada [11]. El funcionamiento de este sistema está basado en la posibilidad de establecer unas condiciones de resonancia entre un electrón sometido a un campo magnético estático y un campo eléctrico de frecuencia adecuada. De ese modo se logra que la potencia absorbida por los electrones sea muy elevada gracias a la resonancia entre el campo magnético y la frecuencia de giro de los electrones [12]. La ausencia de electrodos activos y ese alto grado de ionización permite la obtención de plasmas a bajas presiones, reduciendo la cantidad de gas y minimizando la posible contaminación [13]. Además, en esta técnica, el sustrato está lejos de la región donde se genera plasma, y por lo tanto se minimiza el daño a la superficie de la muestra. Mediante la técnica ECR-PECVD es

posible realizar un pretratamiento in situ con plasma al sustrato [14] o post-tratamiento de la muestra. Finalmente, mediante ECR-CVD es posible hacer depósitos muy homogéneos en grandes superficies. Estas propiedades hacen que la técnica ECR-CVD sea muy atractiva para la fabricación de células solares comerciales.

Mediante esta técnica se han depositado películas aislantes con excelentes resultados, como por ejemplo $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{:H}$, a-Si, SiO_2 , SiN_x etc. [15-17]. Además, las láminas de a-Si:H depositadas mediante ECR-PECVD han demostrado buenas propiedades electro-ópticas para su aplicación en células solares [18, 19].

En esta tesis doctoral se han realizado depósitos de silicio amorfo intrínseco hidrogenado mediante ECR-PECVD. El silicio amorfo intrínseco se deposita de forma sistemática en células solares HIT mediante PECVD para pasivar la intercara entre silicio amorfo y cristalino. La motivación de depositarla mediante ECR-PECVD surge de intentar trasladar las buenas propiedades obtenidas en aislantes, al silicio amorfo intrínseco. Principalmente, el hecho de trabajar a más bajas presiones que la técnica PECVD, y que el plasma esté alejado de la muestra, la convierten en una técnica idónea para obtener intercaras muy bien pasivadas y con poco dañado. La fuente utilizada para generar el plasma es el modelo AX4500 de la marca Astex. Dicha fuente es parte imprescindible del sistema completo, cuyo esquema se puede observar en la figura 2.2. Dicho sistema se encuentra en la sala limpia del grupo de láminas delgadas y microelectrónica.

El sistema consta de una fuente de microondas modelo S-250 de la marca Astex de frecuencia de operación 2.45 GHz. La potencia máxima de la fuente es de 250 W y se conecta a la antena mediante un cable coaxial que tiene dos *stubs* móviles cuya función es minimizar la potencia reflejada hacia la fuente. El campo magnético se genera mediante un electroimán alimentado por una fuente de corriente variable, que nos permite variar la intensidad del campo magnético. Dicho electroimán rodea una campana de cuarzo en cuyo interior se produce el plasma. La cámara de proceso es un cilindro de acero de 28 cm de diámetro en donde situamos la muestra. Su diámetro es notablemente superior al portasustratos para asegurar la uniformidad y evitar que las interacciones de la cámara con el campo magnético afecten al proceso. Los gases de proceso se introducen por dos tuberías diferentes: El silano por una de ellas, y el oxígeno y el nitrógeno por la otra. Tanto el oxígeno como el nitrógeno no han sido utilizados en esta tesis, con lo cual

esa línea ha permanecido cerrada. Cada uno de los gases de proceso tiene un controlador de flujo másico independiente, de la marca Bronkhorst Hi-Tec, con el cual controlamos la cantidad introducida de cada gas.

El porta-sustratos es un disco de 6.2 cm de diámetro que nos permite colocar muestras de hasta 2 pulgadas. Además, podemos subir y controlar la temperatura del porta-sustratos hasta valores de 250 °C mediante una resistencia y un termómetro. El mástil que sujeta la muestra se extrae por una de las puertas de la cámara de proceso a una cámara de transferencia. Esta cámara está fabricada en metacrilato y siempre que se va a introducir una muestra al sistema se sobre-presiona con nitrógeno. Este proceso nos asegura que en el interior de la cámara de transferencia solo hay nitrógeno y por lo tanto nuestra muestra no se va a oxidar. De este modo, mediante unos guantes antiácido podemos manipular en el interior de la cámara y realizar los tratamientos que deseemos a las muestras en una atmósfera controlada. En el caso del silicio, nos permite realizar un baño de HF a las obleas sin que se oxiden posteriormente.

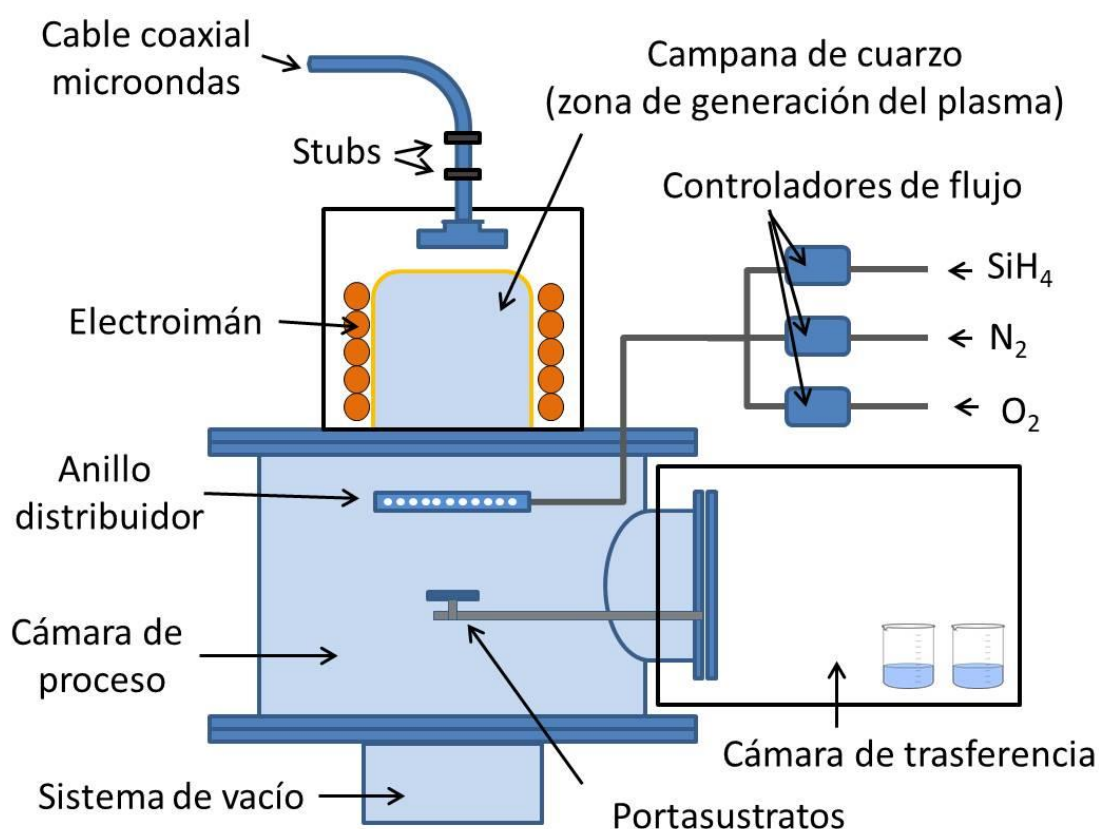


Figura 2.2 Esquema del sistema de depósito ECR-PECVD utilizado



Figura 2.3 Fotografía del sistema de ECR-PECVD

Finalmente, el sistema de vacío consta de una bomba turbomolecular de la marca Balzers, modelo TPH 330, especial para trabajar con gases corrosivos. Dicha bomba tiene una capacidad de bombeo de $864 \text{ m}^3/\text{h}$ y está apoyada por una bomba rotatoria que tiene una capacidad de bombeo de $34 \text{ m}^3/\text{h}$.

Para depositar silicio amorfo intrínseco se ha utilizado como gas precursor únicamente silano (SiH_4) diluido en argón (al 5 %). El silano es un gas pirofórico y que por lo tanto exige unas medidas de seguridad muy elevadas. El silano es introducido al reactor mediante su MFC (*mass flow controller*) en cantidades bajas, normalmente 20 sccm. Al comienzo del proceso se deja circular silano durante 10 minutos antes de iniciar el plasma. Pasado ese tiempo y alcanzada la temperatura fijada para el proceso se procede a la activación del plasma. Para ello se hace circular corriente por el electroimán (17.8 A) para formar el campo magnético, y se enciende la fuente de microondas a una potencia definida (en el caso de nuestros depósitos 100 W). Si el plasma no se enciende espontáneamente es necesario encender un filamento de tungsteno para lograrlo. Dicho

filamento se apaga tras la ignición del plasma ya que el plasma es autosostenido. A partir de este momento, con el plasma encendido, los átomos de silano comienzan a disociarse y se inicia el depósito de silicio amorfo hidrogenado. Como no se ha introducido ningún gas dopante, el silicio resultante es intrínseco.

Se realizaron procesos a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de depósito con el objetivo de valorar las propiedades pasivantes del silicio amorfo depositado. Dichos depósitos se realizaron sobre obleas de silicio pulidas por las dos caras, de 300 μm $\langle 100 \rangle$ de resistividad entre 1100-3000 Ωcm y sobre cuarzo (G.E. 124). El motivo principal de usar obleas de tan alta resistividad (poca aplicación en células solares) es que es necesario tener obleas con estos valores para realizar una caracterización correcta mediante la técnica FTIR (que posteriormente se comentará). El rango de temperaturas va desde 25 °C hasta 250 °C y los grosores (tiempo de depósito) en el rango de 5-40 nm. Todos los procesos de depósito mediante ECR-CVD se realizaron en la sala limpia del grupo de láminas delgadas y microelectrónica.

2.2 Fabricación de dispositivos de silicio amorfo

Una vez descritos los procesos de depósito del a-Si:H, a continuación se exponen las técnicas que han sido utilizadas para fabricar dispositivos de caracterización de las muestras de silicio amorfo. Todas las técnicas descritas en este apartado están situadas en el laboratorio de láminas delgadas y microelectrónica y han sido empleadas de forma regular durante el desarrollo de la tesis. Aun siendo también técnicas de fabricación, se distinguen de las dos anteriores en que no han sido utilizadas para depositar el material objeto del análisis: el silicio amorfo.

2.2.1 Evaporación por haz de electrones

Para depositar metales que actúen a modo de contacto de las muestras, se ha utilizado la técnica de evaporación por haz de electrones. Con esta técnica hemos depositado los contactos en muestras de silicio amorfo para realizar medidas eléctricas a lo largo de la unión.

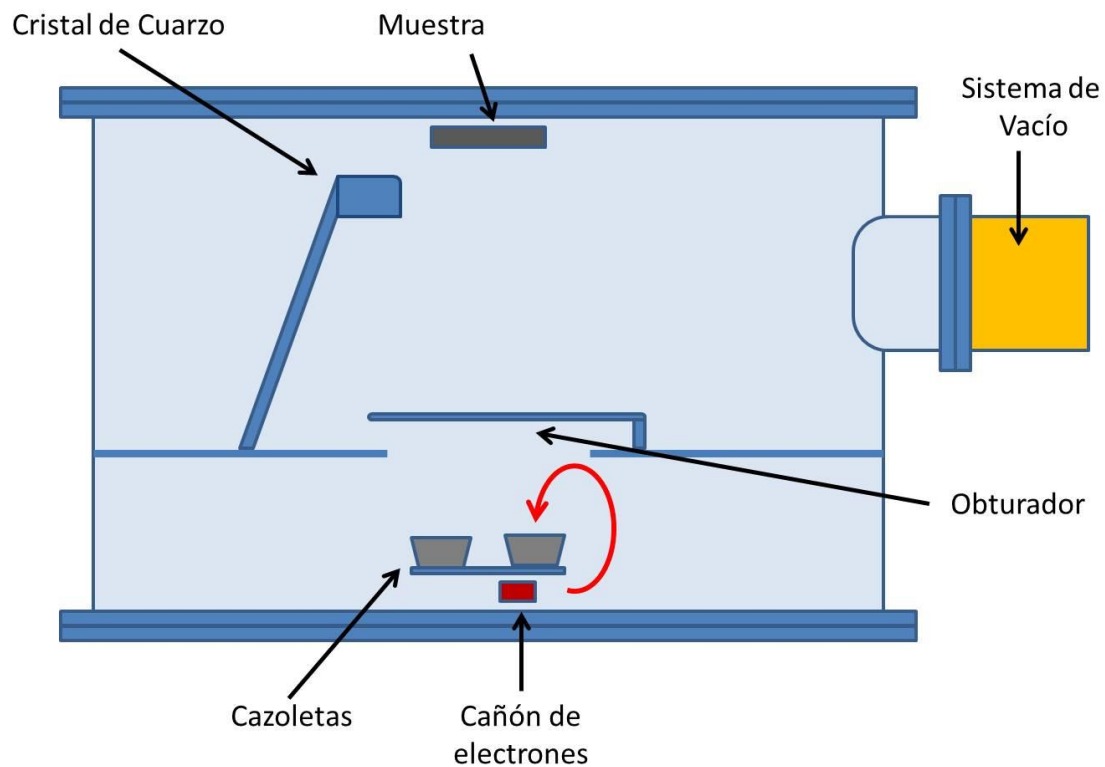


Figura 2.4 Esquema del sistema de evaporación por haz de electrones

El sistema utilizado fue fabricado por el grupo de láminas delgadas y microelectrónica con componentes de diferentes fabricantes. El sistema consta de una cámara cilíndrica en la cual ocurre el proceso. Dentro de la cámara se sitúa un cañón que emite un haz de electrones de alta energía. Mediante unos potenciómetros controlamos un campo magnético que desvía la trayectoria del haz para que incida en el material que se desea evaporar. Dicho material se encuentra en unas cazoletas o crisoles fabricadas normalmente en grafito o molibdeno. En este sistema son cuatro las cazoletas instaladas, y se pueden intercambiar de forma remota durante el proceso para depositar varias capas. Es importante notar que los crisoles y la plataforma en donde se sitúan sufren un calentamiento notable y por eso están refrigerados constantemente con agua. El sistema consta también de un obturador que podemos abrir y cerrar, marcando el inicio o el fin del proceso. La muestra que queremos depositar se sitúa en la parte superior de la cámara, a unos 40 cm de las cazoletas. Finalmente, para medir el espesor de material depositado utilizamos un cristal de cuarzo. Todo el proceso se debe llevar a cabo en condiciones de alto vacío por lo que el sistema consta de una bomba turbomolecular apoyada por una rotatoria.



Figura 2.5 Sistema de evaporación por haz de electrones

En el caso de las muestras fabricadas en el transcurso de esta tesis, los contactos han sido siempre iguales. Primero se depositaba una capa de 100 nm de titanio seguida de una capa de 200 nm de aluminio. Esta combinación ha sido ampliamente utilizada por el grupo de investigación con buenos resultados [20]. El titanio es un material que se oxida muy fácilmente, con lo cual hay que evitar que entre en contacto con el aire. Para evitar que esto ocurra se deposita una capa de aluminio encima. Además, esa facilidad del titanio para oxidarse, le convierte en un material ideal para estar en contacto con silicio. El titanio puede atrapar el oxígeno del óxido de silicio nativo que se haya podido formar en la superficie de la oblea de silicio por efecto *scavenging* [21], lo cual se traduce a un mejor contacto óhmico. Todos los procesos de evaporación de contactos (salvo los de las células solares) se realizaron en la sala limpia del grupo de láminas delgadas y microelectrónica.

2.2.2 Litografía óptica

La estructura resultante del proceso de evaporación es la siguiente: Metal/a-Si/c-Si/Metal. Mediante esta estructura se puede realizar una caracterización eléctrica transversal del silicio amorfo. Mientras que el contacto inferior consiste en depositar toda la oblea con el metal, sobre el contacto superior se definieron contactos de diferentes tamaños mediante litografía óptica. Esta técnica consiste en transferir el patrón de una máscara a la superficie de nuestra muestra mediante el uso de luz ultravioleta [22].

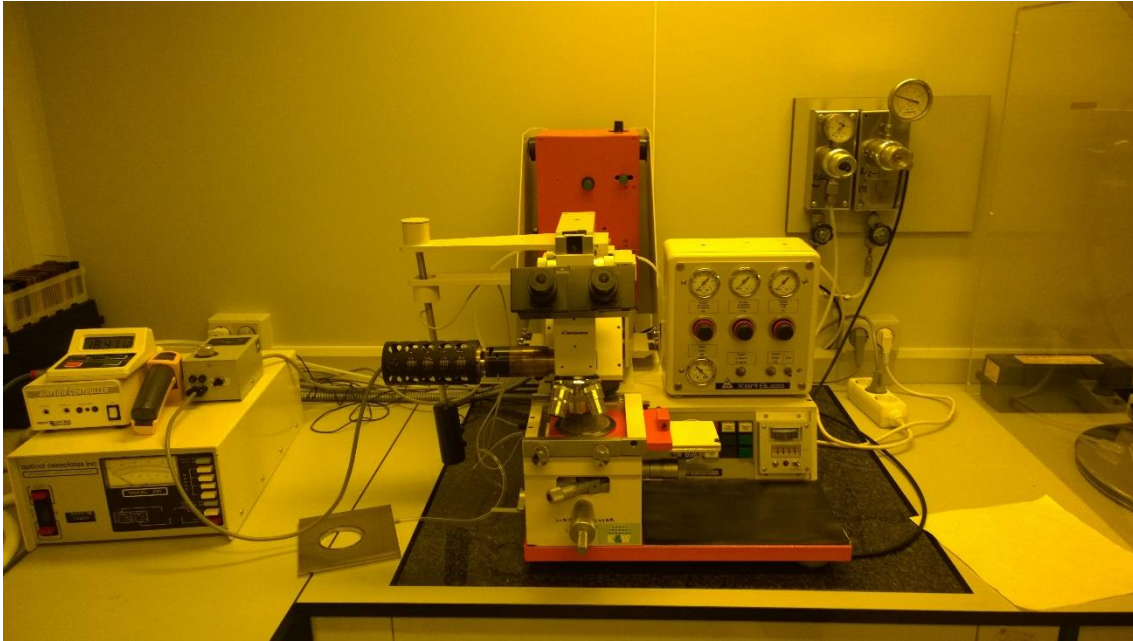


Figura 2.6 Fotografía del equipo de fotolitografía óptica usado para definir los contactos

En nuestro caso hemos utilizado un proceso de fotolitografía positiva, que consiste en que las zonas iluminadas son eliminadas en la fase de revelado. El proceso descrito a continuación es empleado sistemáticamente por el grupo de Láminas delgadas y microelectrónica y es el resultado de mucho trabajo previo sobre silicio. El procedimiento empleado comienza con un calentamiento a 130 °C durante 1 hora de la muestra sobre la que queremos realizar el dibujo. Posteriormente, se coloca la oblea en el *spinner*, que es un sistema que sujeta la oblea por succión y la hace girar a unas revoluciones concretas durante un tiempo establecido. Una vez colocada la muestra, se le aplica *TI Prime*, que es un químico que ayuda a la adhesión de la foto-resina a la oblea. Con el *TI Prime* ya aplicado, se hace girar la oblea a 6000 r.p.m. durante 30 segundos por dos veces. Con este procedimiento nos aseguramos la homogénea distribución del químico por toda la muestra. Una vez realizado este paso procedemos a echar la foto-resina Az 4533 sobre la capa de *TI Prime* y volvemos a hacer girar la muestra a 4000 r.p.m. durante 30 segundos. Después se hace un recocido suave a 78.1 °C durante 3 min seguido de un periodo de enfriamiento y rehidratación de 30 min. Posteriormente, la muestra se coloca en el equipo de litografía en donde previamente se ha colocado la máscara de contacto con el dibujo que queremos litografiar. No es necesario alinear ya que solo se realiza un único proceso de iluminación. La exposición a la luz ultravioleta se realizó durante 22 segundos con una intensidad de 6 mW/cm².

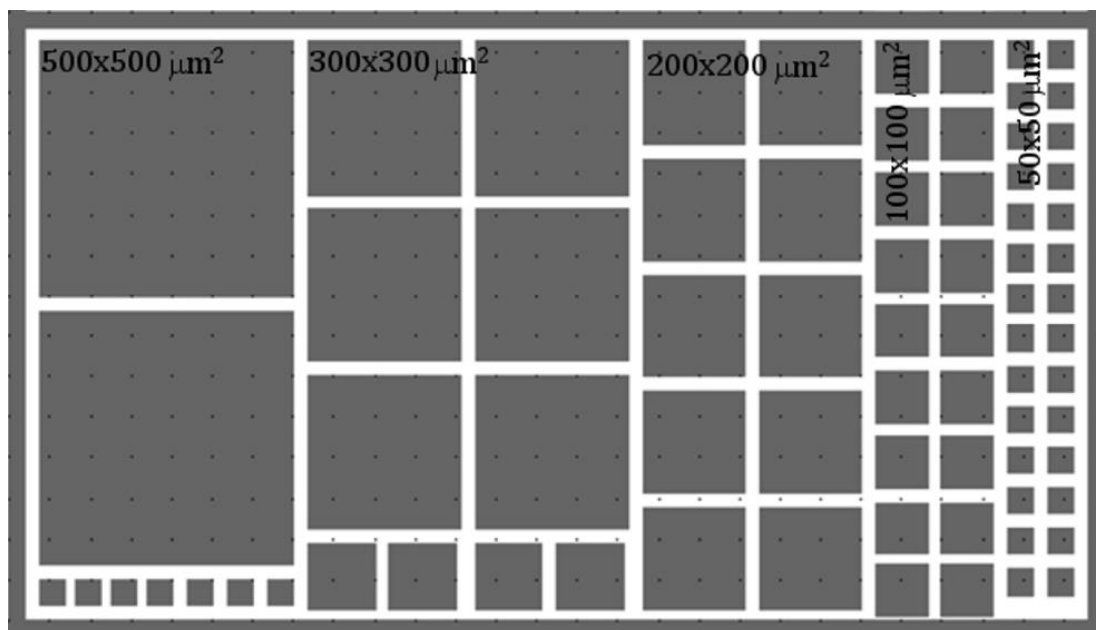


Figura 2.7 Dibujo de la máscara utilizada para realizar la litografía óptica.

Una vez realizado este proceso se sumerge la muestra en el revelador Az826, que reacciona con la región de la foto-resina que ha sido iluminada eliminándola. Posteriormente la muestra se lava con agua des-ionizada y se la somete a un segundo recocido a 117 °C durante 5 min. Para eliminar la zona del contacto superior que hemos definido, se sumerge la muestra en la disolución: 20H₂O:1H₂O:1HF aproximadamente 2 minutos. Finalmente, tras un baño en agua des-ionizada, se elimina la foto-resina con DMSO (Dimetilsulfóxido). Todos los químicos anteriormente enumerados son de grado VLSI (*very large scale integration*). Estos procesos de litografía sobre el silicio amorfo, se realizaron en la sala limpia del grupo de láminas delgadas y microelectrónica con el equipo MJB3 UV400 del fabricante Karl Suss (figura 2.6).

2.2.3 Tratamientos Térmicos

Los recocidos térmicos son una herramienta fundamental en el área de microelectrónica. Se suelen utilizar con el objeto de ordenar la estructura cristalina de una muestra o incorporar un elemento a la misma. En el caso de nuestros depósitos de silicio amorfo hemos realizados tratamientos mediante la técnica RTA (*Rapid thermal annealing*) [1]. Con esta técnica podemos subir rápidamente la temperatura de la muestra desde temperatura ambiente hasta los 900-1100 °C y mantenerla en esa temperatura el tiempo deseado. La rampa de subida es de pocos segundos, asegurándonos de ese modo que el proceso ocurre a la temperatura fijada. El equipo utilizado en para recocer las

láminas de silicio amorfo ha sido un horno modelo RTP-600 de la compañía Modular Process Technology. El equipo consta de dos baterías de lámparas halógenas situadas encima y debajo de la cámara de proceso. La superior consta de 10 lámparas y la inferior de 11, cada una de las cuales es de 1.2 kW. Con este equipo se pueden lograr temperaturas de hasta 1100 °C. La cámara de proceso es hermética y está fabricada e cuarzo. En su interior se sitúa un porta-muestras fabricado en grafito o carburo de silicio, que nos permite procesos con obleas de hasta 4 pulgadas. En dicho porta-muestras se introduce un termopar con el cual medimos la temperatura. El equipo cuenta con entrada de gases para realizar los procesos en atmósfera controlada, normalmente con argón o con *forming gas*. Finalmente, el equipo cuenta con un sistema de refrigeración de aire comprimido y agua. Este equipo está situado en el CAI de Técnicas Físicas de la Facultad de Ciencias Físicas de la UCM y se ha tenido acceso al mismo para realizar los procesos.

Esta técnica ha sido empleada principalmente con el objetivo de mejorar las propiedades del silicio amorfo. La idea es que durante el recocido los átomos de H se reordenan hacia posiciones energéticamente más favorables, logrando de ese modo mejorar la pasivación y por lo tanto sus propiedades eléctricas. También se ha utilizado esta técnica para alear los contactos metálicos tras su depósito, y lograr así un buen contacto óhmico.

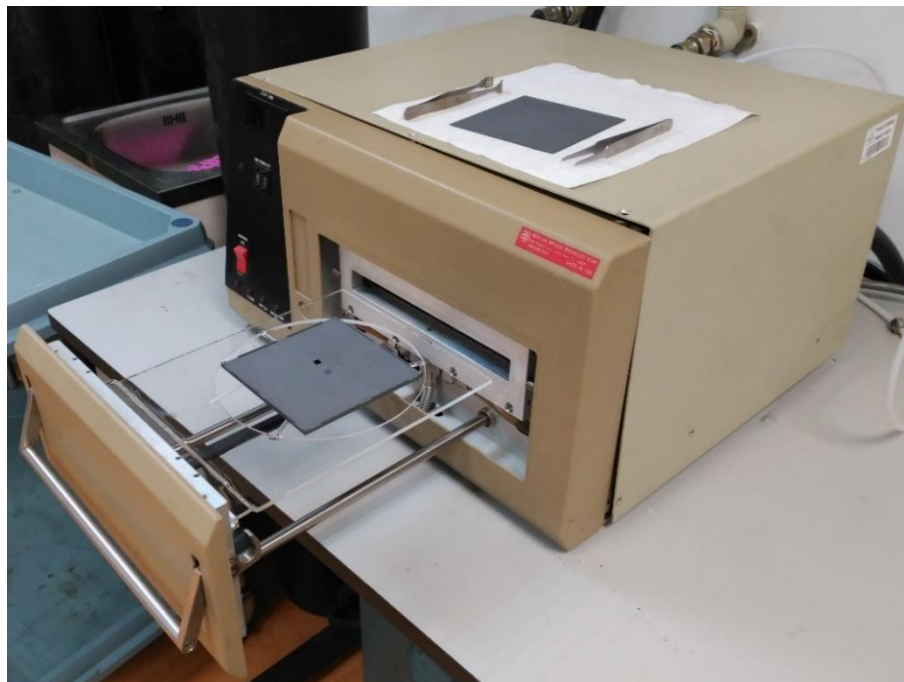


Figura 2.8 Equipo de RTA de la compañía Modular Process utilizado para los recocidos térmicos

2.3 Caracterización de láminas de silicio amorfo

2.3.1 Espectroscopía óptica de emisión por descarga luminiscente (GDOES)

Una de las técnicas que nos da información sobre la composición de las muestras es la técnica GDOES (*glow discharge optical emission spectroscopy*) [23]. El funcionamiento de esta técnica parte de extraer mediante un plasma los átomos y las moléculas de la muestra. Esos átomos y moléculas se excitan y emiten radiación, que es recibida y analizada en un sistema de espectroscopía. Mediante esta técnica es posible conocer de manera directa la composición atómica de la muestra en cuestión. Sin embargo, es importante notar que sus resultados no son absolutos, sino que obtenemos la cantidad de una determinada especie en comparación con el resto de las que componen la muestra, es decir, necesitamos saber qué debemos buscar con anterioridad a aplicar este análisis. Las especies que obtenemos de este análisis siempre van a sumar el 100%. Si por algún motivo se ha incorporado una especie en la muestra y no somos conscientes de ello, no vamos a averiguarlo mediante GDOES, y además estaremos cometiendo un error en el análisis.

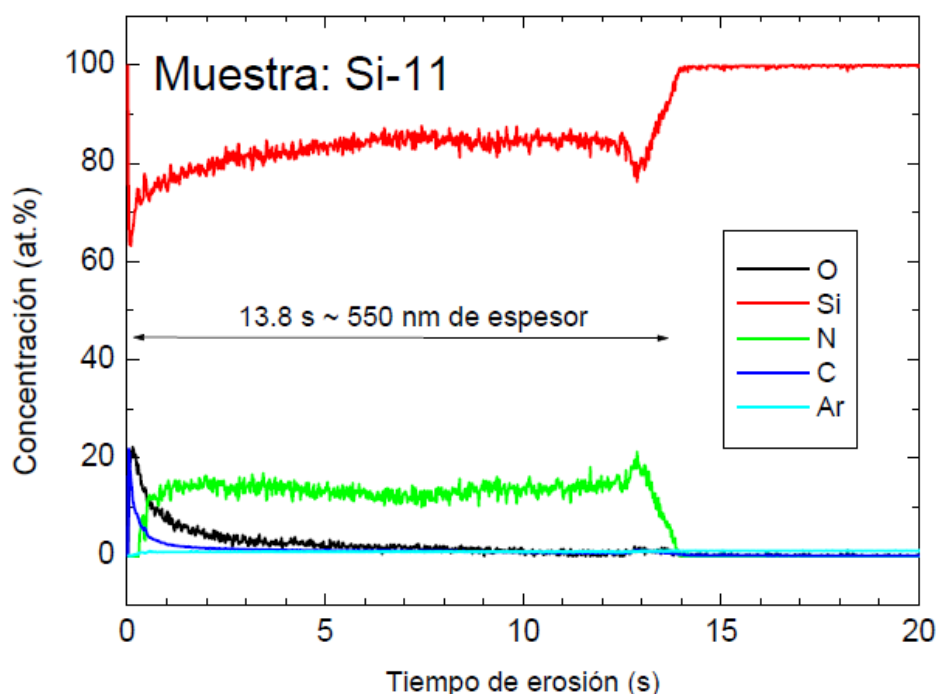


Figura 2.9 Perfil de composición obtenido mediante la técnica GDOES. En la figura podemos apreciar la concentración de los diferentes elementos en porcentaje atómico en función del tiempo de erosión.

También mediante GDOES podemos conocer con exactitud el grosor de la lámina. Para ello, se mide el cráter que se produce al terminar el proceso y se obtiene un valor de la velocidad de erosión, considerando que es constante. Las medidas de GDOES se hicieron en el ICMM-CSIC, por el Dr. Ignacio Jiménez Guerrero del Departamento de Superficies y Recubrimientos. En la figura 2.9 se presenta un perfil de composición típico obtenido con esta técnica. En él se aprecia claramente la frontera entre la lámina depositada y la oblea de silicio, así como el porcentaje atómico de cada uno de los elementos que componen la muestra.

2.3.2 Espectrofotometría UV/Vis/NIR

Una de las técnicas más útiles a la hora de caracterizar láminas delgadas es la espectrofotometría ultravioleta/visible/infrarrojo cercano (UV/Vis/NIR). Esta técnica consiste en obtener la transmitancia y la reflectancia de la muestra en función de la longitud de onda de la luz incidente. Fueron dos los espectrofotómetros utilizados en función de la disponibilidad: el modelo Perkin-Elmer Lambda 9 UV-VIS-IR y el modelo Perkin Elmer Lambda 1050 UV / Vis / NIR pertenecientes al CIEMAT y a los cuales se ha tenido acceso para realizar las medidas. En el caso del equipo Lambda 9 las medidas son hemisféricas y en el Lambda 1050 especulares. No obstante, se realizaron medidas sobre obleas de silicio en ambas configuraciones sin encontrar diferencia alguna. Las medidas se realizaron en el rango de longitudes de onda de 300 nm a 1700 nm. En las medidas de transmitancia, la luz transmitida a través de la muestra incide sobre un detector que registra la intensidad final transmitida. Para las medidas de reflectancia, se ha utilizado el mismo sistema, aunque en este caso es necesario utilizar una esfera integradora para medir. La luz de una determinada longitud de onda entrará por una pequeña abertura en la esfera integradora, en donde incidirá directamente sobre la superficie de la muestra, la cual reflejará una determinada intensidad. Esta luz reflejada, queda atrapada en el interior de la esfera hasta incidir sobre el detector, que registrará la intensidad de luz recibida. Con las medidas de transmitancia (T) y reflectancia (R) se pueden obtener parámetros característicos de láminas delgadas. Existen multitud de métodos de análisis óptico de semiconductores a partir de medidas de T y R [24-26] con los que se pueden obtener el grosor de la lámina, el *gap* del semiconductor, el coeficiente de absorción y el índice de refracción. En el caso de la presente tesis se obtuvo el índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) por el método descrito en la referencia [27].



Figura 2.10 Equipo de Espectrofotometría UV/Vis/NIR Perkin Elmer lambda 1050 utilizado.

Siguiendo este método, se introduce un primer valor aproximado del espesor para resolver las ecuaciones de reflectancia y transmitancia y los valores resultantes de n en función de la longitud de onda (λ) se ajustan a una regla de dispersión tipo Cauchy. Mediante el software GRAFO se varía el grosor (d) de la lámina hasta que se obtiene el mejor ajuste de n frente a λ . Este valor de d se toma como el espesor de la muestra y el coeficiente de absorción α se calcula mediante la fórmula $\alpha = 4\pi k/\lambda$ a partir de los valores correspondientes de k . Finalmente, a partir de los datos del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón, podemos obtener el *gap* del material en la región de fuerte absorción, de acuerdo con el ajuste de Tauc [28]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{II.1})$$

El programa GRAFO fue diseñado por el Dr. Javier Gandía del CIEMAT, y en él encontramos diferentes algoritmos y aproximaciones que nos solucionan el sistema de ecuaciones formado por las ecuaciones de transmitancia y reflectancia [25].

2.3.3 ERDA-NRA-RBS

Como complemento a la técnica GDOES anteriormente comentada, se ha seguido otro camino diferente para conocer la composición de las láminas de a-Si. Con la combinación de las técnicas RBS (*Rutherford back-scattering*), NRA (*Nuclear reaction analysis*) y ERDA (*Elastic recoil detection analysis*) se obtuvo la composición de las láminas. Mediante RBS se determinó la concentración de Si, mediante ERDA la

concentración de H y mediante NRA la concentración de diferentes elementos como son el N, el C y el O. Para las medidas de RBS se ha utilizado un haz de partículas alfa de 1.0 MeV. Con el objetivo de evitar el efecto de *channeling* en las muestras, el portamuestras se inclinó un ángulo de 7° con respecto al haz. Las partículas retro-dispersadas son recolectadas en un detector colocado a 165°.

Dado que la sección eficaz del N es muy pequeña comparada con la del Si, y como la señal del primero impide observar la del segundo, RBS no es una buena técnica para determinar la cantidad de N, por lo que se ha utilizado NRA para ello. Se ha hecho uso de la reacción nuclear $^{15}\text{N}(\text{d},\alpha_1)^{13}\text{C}$ con deuterones de 1.4 MeV de energía y un detector de partículas colocado a 150° de ángulo de recolección. Bajo estas condiciones se puede calcular la concentración total de N en la muestra si la comparamos con una referencia conocida (Si_3N_4 : $1080 \times 10^{15} \text{N}/\text{cm}^2$) utilizando la ecuación:

$$N_{\text{muestra}} = N_{\text{ref}} \frac{\text{Área}(\alpha_{1\text{muestra}})}{\text{Área}(\alpha_{1\text{referencia}})} \quad (\text{II.2})$$

donde N_{muestra} y $N_{\text{referencia}}$ son las concentraciones de N en la muestra problema y en la muestra de referencia respectivamente. Igualmente, $\text{Área}(\alpha_{1\text{muestra}})$ y $\text{Área}(\alpha_{1\text{referencia}})$ son el área de la señal procedente de las partículas α_1 de la muestra y de la referencia, respectivamente. Para evitar la detección de los deuterones retro-dispersados se ha colocado una lámina de Mylar aluminizado de 13 μm de espesor delante del detector. De la misma manera que para el N, la presencia de C y O se ha evaluado bombardeando las muestras con deuterones de 1.150 MeV. De ahí se obtienen espectros con los productos de las reacciones nucleares $^{14}\text{N}(\text{d},\text{p})^{15}\text{N}$, $^{16}\text{O}(\text{d},\text{p})^{17}\text{O}$ y $^{12}\text{C}(\text{d},\text{p})^{13}\text{C}$, que detectamos con un detector colocado a 150° previo paso por una lámina de Mylar similar a la anteriormente comentada. La concentración de H en las muestras se ha obtenido mediante medidas de ERDA con partículas de He^{2+} de 3.0 MeV de energía y con 34° como ángulo de dispersión. En la figura 2.11 se puede observar un esquema del montaje experimental. Delante del detector se coloca un colimador para detectar exclusivamente las partículas dispersadas a 34° (20° +14°), evitando así las que han sido dispersadas a ángulos próximos. Igual que para la técnica NRA, un filtro de Mylar aluminizado de 13 μm de espesor evita que las partículas de He^{2+} retro-dispersadas lleguen hasta el detector. De este modo conseguimos espectros en los que la única señal detectada es la procedente de los protones arrancados de la muestra.

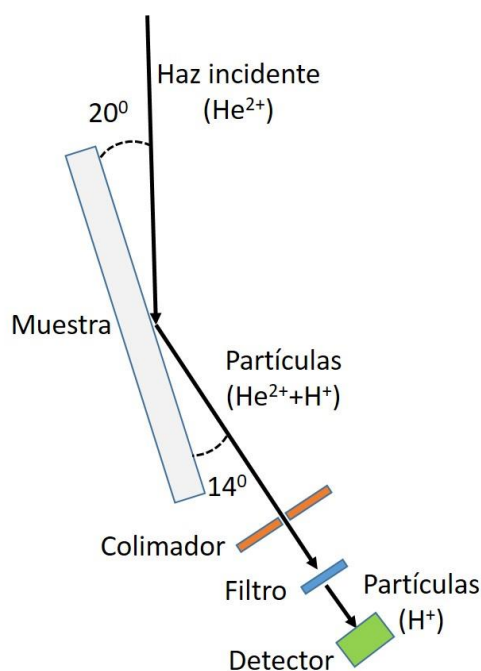


Figura 2.11 Esquema del sistema de medida ERDA

Con todos estos datos, se realizaron simulaciones con el programa SIMNRA 6.0 hasta lograr, para cada muestra, un buen ajuste en los espectros RBS y ERDA, introduciendo de manera manual la concentración de N obtenida a partir de NRA. Estas medidas fueron realizadas por técnicos del centro nacional de aceleradores (CNA) situado en Sevilla.

2.3.4 FTIR

La espectroscopía FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) nos da información del tipo de enlaces que hay entre los átomos de un determinado material. Es una técnica no destructiva que mide la absorbancia de la muestra cuando la iluminamos con radiación infrarroja. A partir del espectro de absorbancia en función del número de onda, obtenemos información de qué moléculas están presentes en la muestra, sus modos de vibración y cómo están enlazadas. Además de esta información cualitativa, también podemos obtener la concentración de los elementos de la muestra, ya que existe una relación directa entre el área de las bandas de absorción del espectro y las concentraciones atómicas [29, 30].

En la figura 2.12 se puede ver un esquema de la técnica FTIR. Vemos que esta técnica está basada en las interferencias entre haces luminosos. El haz procedente de la fuente incide en un divisor de haz en donde se divide en dos haces diferentes. Mediante

la combinación de un espejo fijo y uno móvil, logramos que dichos haces tengan caminos ópticos diferentes. Cuando los haces vuelven a recombinarse, se obtiene un patrón de interferencia que depende de la posición del espejo móvil. Finalmente, la radiación resultante incide sobre la muestra y su espectro de trasmisión es recogido en un detector situado detrás de la misma [12]. La intensidad recibida en el detector viene entonces determinada por [31]:

$$I_T = T(\omega)I = T(\omega)I_0 \cos\left(\frac{2\omega x}{c}\right) \quad (\text{II.3})$$

En donde se ha supuesto que iluminamos con luz radiación monocromática de frecuencia ω . $T(\omega)$ es el coeficiente de trasmisión de la muestra analizada, x es la distancia que se desplaza el espejo móvil y c la velocidad de la luz en el vacío. Para el caso en que el haz no es monocromático debemos integrar para todo el rango de frecuencias:

$$I_T(x) = I(\infty) + \int_0^\infty T(\omega)I_0 \cos\left(\frac{2\omega x}{c}\right) d\omega \quad (\text{II.4})$$

Esta expresión de $I_T(x)$ es la transformada de Fourier del coeficiente $T(\omega)$, por lo tanto, $T(\omega)$ se obtiene de la transformada inversa.

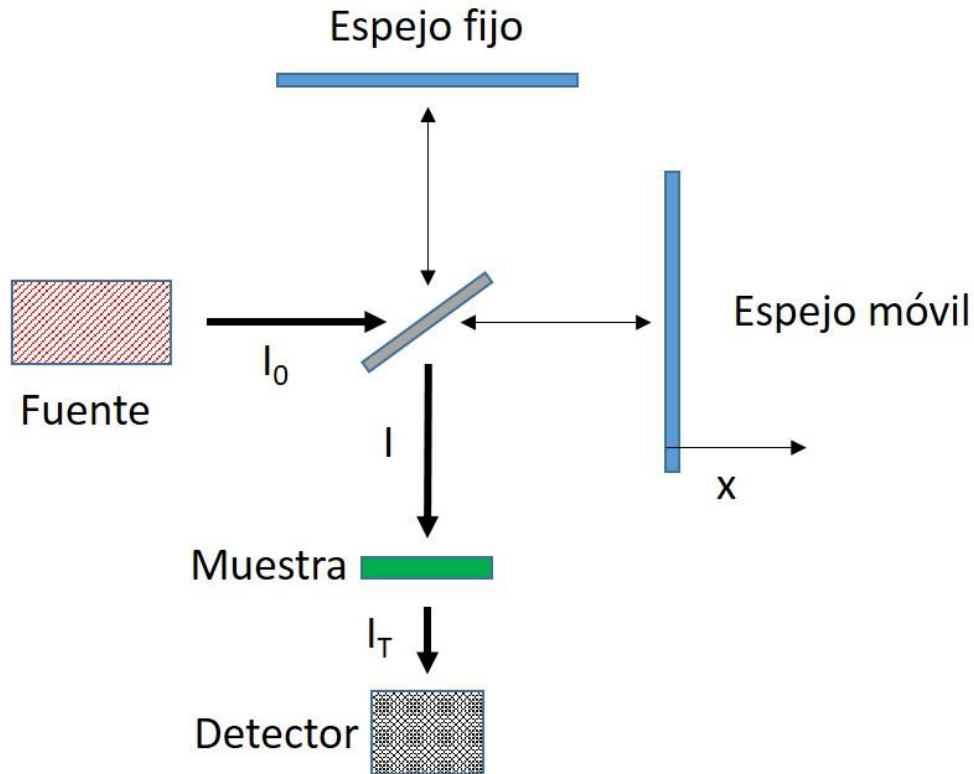


Figura 2.12 Esquema básico del sistema de medida FTIR

Las medidas se realizaron en dos espectrómetros diferentes en función del silicio amorfo analizado: dopado (fabricado por HPS) o intrínseco (fabricado mediante ECR-PECVD). Los dos equipos son totalmente similares y el cambio de uno a otro se debió únicamente a la avería de uno de ellos coincidiendo con el cambio del material a estudiar. Las medidas del silicio amorfo dopado se realizaron con un espectrómetro Nicolet Magna-IR 752, trabajando en modo de transmisión a incidencia normal, en la región del infrarrojo medio (340 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}). Estas medidas fueron realizadas por los técnicos del C.A.I. de espectroscopía de la UCM en donde se sitúa el equipo. Las medidas a las muestras de silicio amorfo intrínseco se hicieron con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 en el mismo rango de números de onda, perteneciente a la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del Departamento de Energía del CIEMAT, al cual se tuvo acceso. A todos los espectros obtenidos se les corrigió la línea base para eliminar las oscilaciones debidas al grosor de la película. La concentración de H en las láminas se obtuvo a partir de los modos *stretching* de los enlaces Si-H (2000 cm^{-1}) y Si-H₂ (2090 cm^{-1}) y del modo *wagging* del enlace Si-H (647 cm^{-1}) [29].

2.3.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la microscopía electrónica de transmisión se logran imágenes a escala de unos pocos nanómetros de una muestra. Mientras que los microscopios convencionales tienen una resolución del orden de micras debido a la longitud de onda con la que iluminamos la muestra (visible), en los microscopios electrónicos la resolución viene limitada por la longitud de onda asociada al electrón. De este modo podemos resolver objetos mucho menores. Esta técnica usa un haz de electrones que se enfoca hacia la muestra mediante unos condensadores que actúan de lente. Es importante darse cuenta que el haz debe atravesar la muestra, y por lo tanto esta no debe ser mayor de 100 nm de grosor, para evitar la absorción excesiva. La preparación de la muestra es un trabajo minucioso y muy costoso. TEM ha sido ampliamente utilizada en investigación para analizar los defectos en determinados materiales, medir grosores o para ver la estructura atómica de una muestra.

Las medidas fueron realizadas en colaboración con un técnico del centro nacional de microscopía electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, mediante un microscopio modelo JEOL JSM 6400 trabajando a 25 keV, con el cual hemos analizado láminas de silicio amorfo intrínseco.



Figura 2.13 Equipo JEOL JSM 6400 utilizado.

2.3.6 Medidas de tiempos de vida

Como ya se ha comentado anteriormente, la clave para lograr altas eficiencias mediante la tecnología HIT es la buena pasivación de la intercara a-Si/c-Si. Normalmente, el parámetro que se utiliza para valorar la buena pasivación de una oblea es el tiempo de vida de minoritarios. Dicho valor se puede obtener a partir de medidas de fotoconductividad después de iluminarla mediante un pulso de luz. Además, este tipo de medidas son no destructivas y no requieren de contactos sobre la muestra, ya que las medidas se realizan mediante acople capacitivo, reflexión de microondas o mediante una bobina que acopla inductivamente la conductividad de la oblea [32, 33]. En nuestro caso hemos utilizado un equipo WTC-120 de Sinton Instruments basado en la última opción, midiendo en configuración QSSPC (*Quasi steady state photoconductance*). El equipo pertenece a la Unidad de Energía Solar Fotovoltaica del Departamento de Energía del CIEMAT al que se tuvo acceso para medir. En esta la configuración QSSPC, la muestra es iluminada con una lámpara flash de constante de decaimiento de varios ms. Gracias a esta caída tan lenta, la muestra se encuentra en condiciones cuasiestáticas mientras que la iluminación de la lámpara va desde su máximo de iluminación hasta cero [32]. Cuando iluminamos la muestra, se genera una variación en la concentración de electrones y huecos, y el balance entre las densidades de corriente de generación y recombinación queda de la forma [33]:

$$J_{ph} = J_{rec} = \frac{\Delta n q W}{\tau_{eff}} \quad (\text{II.5})$$

En donde Δn (ó Δp) es la variación de la densidad de minoritarios, W el espesor de la muestra y τ_{eff} el tiempo de vida de los portadores minoritarios. Como la variación en la densidad de portadores cumple $k = \Delta p$, la variación en la fotoconductividad viene dada por:

$$\sigma_L = q(\Delta n \mu_n + \Delta p \mu_p) W = q \Delta n (\mu_n + \mu_p) W \quad (\text{II.6})$$

Y por lo tanto podemos obtener el tiempo de vida de los minoritarios mediante la expresión:

$$\tau_{eff} = \frac{\sigma_L}{J_{ph}(\mu_n + \mu_p)} \quad (\text{II.7})$$

De este modo, mediante un equipo calibrado podemos medir la conductancia de la muestra y la intensidad de la luz incidente. El equipo WTC-120, incluye un software en el cual están ya incluidos todos parámetros y ecuaciones necesarias para obtener los tiempos de vida a partir de datos conocidos del silicio y de una calibración previa hecha por el fabricante. La intensidad de la luz incidente se realiza mediante una célula situada en la base del equipo, a la misma distancia en donde se sitúa la muestra, pero en un extremo. Antes de medir, es necesario realizar una calibración o línea base que consiste en realizar una medida sin muestra. Finalmente, situamos la muestra en su posición y medimos directamente el valor de los tiempos de vida en el software calibrado del fabricante.



Figura 2.14 equipo WTC-120 de Sinton Instrument utilizado para las medidas de tiempos de vida.

2.3.7 DLTS

La técnica DLTS (*Deep Level Transient Spectroscopy*) es normalmente empleada para analizar niveles de defectos profundos en semiconductores [34, 35] y en estructuras MOS [36, 37] y MIS [38]. Esta técnica consiste en medir diferencias de capacidad (ΔC) en un intervalo de tiempo (t_2-t_1) a varias temperaturas. Mediante esta técnica hemos obtenido la densidad de estados interfaciales (D_{it}) en la intercara entre el silicio amorfo intrínseco y el silicio cristalino, que al igual que en estructuras MIS, viene dada por [36, 37]:

$$D_{it} = -\frac{k_S \epsilon_0 N_D}{kT \ln(t_2/t_1)} \cdot \frac{C_{INS}}{C_{HF}^3} \cdot \Delta C \quad (\text{II.8})$$

En donde k_S es la permitividad relativa del semiconductor, N_D el dopado de la oblea (semiconductor), k la constante de Boltzman y T la temperatura. C_{INS} y C_{HF} son las capacidades del aislante y la capacidad a alta frecuencia respectivamente. En nuestro caso hemos cambiado el aislante de la estructura por un silicio amorfo intrínseco que en cierto rango se comportará de la misma manera.

Las medidas de DLTS fueron realizadas por el Grupo de caracterización de materiales y dispositivos electrónicos de la ETSI de Telecomunicación de la universidad de Valladolid. Las medidas de capacidad se realizaron con un medidor Boonton 72B y mediante un osciloscopio digital HP54501 se midieron los transitorios de capacidad. Los pulsos se generaron mediante un generador HP81104 y la muestra se situó en un criostato Oxford DM1710 que nos permite bajar la temperatura hasta 77 K.

2.3.8 Caracterización eléctrica de láminas delgadas

La caracterización eléctrica de láminas delgadas (todos los apartados englobados en el punto 2.3.8) se realizó íntegramente en el laboratorio del Grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica. Se realizaron medidas eléctricas longitudinales y medidas transversales en las láminas de silicio amorfo. Las medidas transversales se hicieron en estructuras metal/a-Si/c-Si/metal, en donde el silicio amorfo podía ser dopado o intrínseco. Dichas medidas consistieron en características corriente - tensión (I-V) y capacidad-tensión (C-V). En cuanto a la caracterización longitudinal se realizó únicamente al silicio amorfo dopado, sobre el cual se realizaron medidas de efecto Hall y de resistividad en la configuración de van der Pauw.

2.3.8a Medidas I-V

Este tipo de características se realizaron sobre heterouniones entre silicio amorfo tipo p y silicio cristalino tipo n, por lo que es esperable un comportamiento rectificante. El equipo empleado es una estación de 4 puntas modelo EB-6RF de la marca Everbeing conectada a una unidad de medida Keithley 2636a. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente sobre diferentes muestras y los resultados se ajustaron a la ecuación del diodo [39]:

$$I = I_0(T) \left[e^{\frac{qV}{nKT}} - 1 \right] + \frac{V - IR_S}{R_{SH}} \quad (\text{II.9})$$

En donde $I_0(T)$ es la corriente inversa de saturación, n el factor de idealidad del diodo, R_S la resistencia serie y R_{SH} la resistencia paralelo.

2.3.8b Medidas de resistividad

Para conocer la resistividad de un material se pueden emplear varias técnicas. En nuestro caso para medir la resistividad del silicio amorfo dopado se utilizaron dos técnicas diferentes: 4 puntas alineadas y van der Pauw [32]. El equipo utilizado para medir mediante 4 puntas alineadas es el modelo CMT-SR2000N de la marca Advanced Instrument Technology. La técnica consiste contactar las muestras con cuatro puntas situadas en línea y separadas entre sí una distancia que debe cumplir $t < s/2$, en donde t es el espesor de la muestra y s la distancia entre puntas. El sustrato en donde está depositada la lámina debe ser aislante para que no circule corriente por él y de ese modo caracterizar correctamente el material. Para obtener la resistividad del material, se ha introducido una corriente entre las puntas situadas en los extremos y se mide la tensión entre las dos puntas centrales. Con los valores obtenidos, la resistividad del material viene dada por [1]:

$$\rho = 4.532 \frac{tV}{I} \quad (\text{II.10})$$

La sencillez de esta técnica es la gran ventaja que tiene. No es necesario depositar contactos y además es muy fácilmente automatizable. Se puede obtener un mapa de resistividad de la muestra en cuestión en unos pocos segundos, siempre y cuando no se mida en el entorno de los bordes de la muestra. Por todos estos motivos es la técnica más extendida en las líneas de control de procesos en la industria.

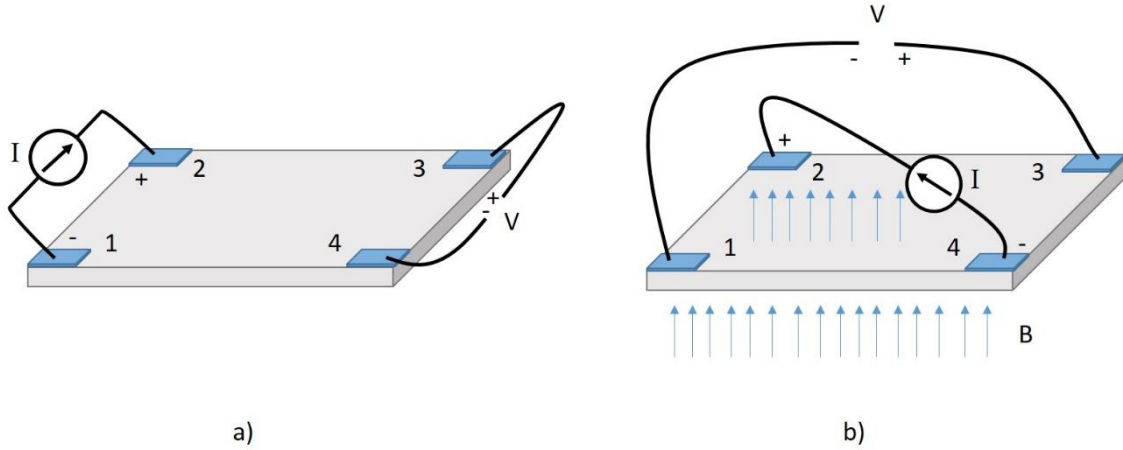


Figura 2.15 Diferentes configuraciones de media utilizadas en la técnica de van der Pauw: para obtener la resistencia de hoja (a), y para obtener el efecto hall (b).

Por el contrario, la técnica de van der Pauw no es tan inmediata y automatizable, pero nos permite realizar medidas de efecto Hall. Mediante esta técnica podemos conocer la resistencia de hoja, movilidad, la densidad de hoja de portadores y el tipo de portadores de una muestra que cumpla: su espesor es uniforme, sea conexa (sin agujeros) y los contactos eléctricos sean pequeños con respecto al tamaño de la muestra y estén situados en la periferia de la muestra [40, 41]. La técnica de medida se puede observar en la figura 2.15. En ella vemos las dos configuraciones utilizadas para medir la resistencia de hoja (se inyecta corriente en contactos contiguos) y efecto Hall (se inyecta corriente en contactos alternos).

Bajo las condiciones de medida de la figura 2.15 a), la resistencia de hoja (R_S) viene dada por [41]:

$$R_S = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{2 \ln 2} (R_{12,34} + R_{23,41}) f(Q) \quad (\text{II.11})$$

En donde $R_{ij,kl} = V_{ij} / I_{k,l}$, t el espesor de la muestra y $f(Q)$ es un factor geométrico que tiene en cuenta la asimetría e la muestra. Para una muestra cuadrada y con buenos contactos, ese factor es 1. Para obtener el coeficiente Hall de hoja ($R_{H,S}$) debemos medir en las condiciones de la figura 2.15 b) [41]:

$$R_{H,S} = \frac{R_H}{t} = \frac{1}{2B} (R_{13,42} + R_{24,13}) \quad (\text{II.12})$$

En este caso B es el campo magnético aplicado y R_H el coeficiente Hall. Con estos parámetros ya podemos obtener la concentración de portadores y la movilidad del material en cuestión [39]:

$$n = \frac{r}{qR_H} = \frac{n_s}{t} \quad (\text{II.13})$$

$$\mu_H = \frac{1}{qn_sR_S} \quad (\text{II.14})$$

En donde n_s es la concentración de portadores de hoja y r el factor de dispersión, que en el caso del silicio es muy próximo a uno [42].

En nuestro caso, se realizaron medidas en la configuración de van der Pauw a temperatura ambiente sobre muestras de silicio amorfo dopado. El equipo de medida fue un Keithley 4200 conectado a la muestra mediante 4 SMUs (*Standard measure unit*) y con un programa interno que realiza las medidas en todas las configuraciones posibles sin necesidad de cambiar manualmente los contactos. Para las medidas con campo magnético se introdujo la muestra en entre los polos de un imán de 0.72 T.

2.3.8c Medidas C-V y G-V

Las medidas de conductancia y capacidad en función del voltaje son también una herramienta muy útil en la caracterización eléctrica de materiales. El método de la conductancia empleado para obtener la densidad de estados interfaciales en los dispositivos fabricados, fue propuesto por Nicollian y Goetzberger para estructuras MOS (*metal oxide semiconductor*) [43] y posteriormente ha sido utilizado para caracterizar estructuras MIS (*Metal insulator semiconductor*) con muy buenos resultados [21, 44]. La principal ventaja de esta técnica es la facilidad de las medidas y su gran sensibilidad, llegando a medir densidad de estados interfaciales del orden de $10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ [32]. En esta tesis se ha adaptado dicho modelo al estudio de la intercara entre el silicio amorfo intrínseco y el silicio cristalino. Esta adaptación es una parte importante de la presente tesis ya que nunca antes se había aplicado este modelo para caracterizar un semiconductor intrínseco.

Dicha adaptación del método de la conductancia no es inmediata. La diferencia principal es que el silicio amorfo intrínseco, al ser un semiconductor y no un aislante, conducirá en cierto rango de tensiones. Por ese motivo solo podemos aplicar el método cuando la conductancia de la muestra sea muy baja. En el rango en el cual la muestra

conduce, no se puede aplicar. Para analizar las propiedades eléctricas de la hetero-
intercara entre el i-a-Si: H/c-Si, debemos tener en cuenta la estructura física del
dispositivo y definir un circuito equivalente razonable. En la figura 2.16 se presenta la
estructura analizada y el circuito equivalente propuesto. Este circuito está basado en
dispositivos MIS, y tiene en cuenta la corriente de fuga a través del aislante. En este
esquema, C_{a-Si} y C_{Si} son la capacidad del silicio amorfo y del silicio cristalino
respectivamente. R_s es una resistencia serie que engloba la resistencia eléctrica de la oblea
de silicio cristalino, de los contactos y de los cables de medida. Todos los fenómenos que
ocurren en la intercara están representados por R_{it} y C_{it} . Los defectos existentes en la
intercara entre el silicio amorfo y el cristalino causan la captura y emisión de portadores
con la consiguiente pérdida de energía, representada por una resistencia R_{it} que tiene
unidades de Ohmios. C_{it} es la capacidad de las trampas en la intercara y G_t representa la
conductancia a través de la lámina de silicio amorfo. En los dispositivos MIS, esta
conductancia representa las corrientes de fuga, que generalmente es debida a efectos
túnel. Para obtener la D_{it} y analizar correctamente la intercara, es conveniente reemplazar
la parte del circuito que modela dicha intercara (que está en paralelo con la capacidad en
el Silicio C_{Si}) por una conductancia (G_p) en paralelo con una Capacidad (C_p) [32], tal y
como se puede observar en la figura 2.17:

$$C_p = C_{Si} + \frac{C_{it}}{1+(\omega\tau_{it})^2} \quad (II.15)$$

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{q\omega\tau_{it}D_{it}}{1+(\omega\tau_{it})^2} \quad (II.16)$$

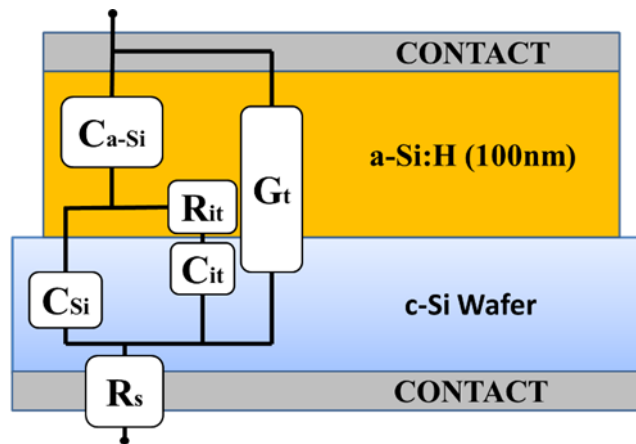


Figura 2.16 Estructura metal-silicio amorfo intrínseco-semiconductor utilizada para medir las curvas de capacidad y conductancia. El esquema no está a escala.

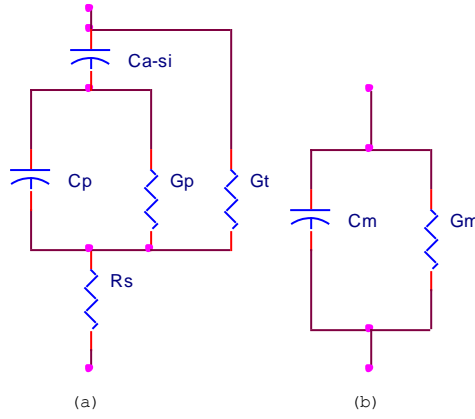


Figura 2.17 (a) Circuito equivalente de la figura 2.16. Se ha remplazado R_{it} , C_{it} y C_{Si} por una conductancia (G_p) en paralelo con una capacidad (C_p). En (b) representamos el modelo que hemos usado en las medidas.

En la figura 2.17 (a) se presenta como quedaría el circuito equivalente con este cambio. En estas ecuaciones se ha definido la constante de tiempo de las trampas como $\tau_{it} = R_{it}C_{it}$, y la densidad de estados interfaciales como $D_{it}=C_{it}/q^2$. En la ecuación (II.16) se ha dividido en ambos lados entre ω para obtener una expresión que nos permita obtener D_{it} . Se puede demostrar que esta expresión tiene un máximo para una frecuencia $\omega=1/\tau_{it}$, y para esta frecuencia obtenemos que $D_{it} = 2G_p/q\omega$. En el caso de que las trampas estén continuamente distribuidas en el espacio, la expresión anterior se convierte en $D_{it} = 2.5G_p/q\omega$ [32]. Con todo, de la representación de G_p/ω en función de ω , se obtendrá un máximo a partir del cual se obtendrá la densidad de estados interfaciales.

Las medidas de capacidad y conductancia en función del voltaje aplicado se realizaron usando un analizador de impedancias Agilent 4294A. Este equipo mide una admitancia, que está modelada por una conductancia en paralelo con una capacidad, tal y como se puede ver en la *figura 2.17 (b)*.

La relación entre G_p/ω y la capacidad (C_m) y conductancia (G_m) medidas viene dada por [32]:

$$\frac{G_P}{\omega} = \frac{\omega(G_C - G_t)C_{a-si}^2}{G_C^2 + \omega^2(C_{a-si} - C_C)^2} \quad (\text{II.17})$$

Donde:

$$C_C = \frac{C_m}{(1 - R_S G_m)^2 + (\omega R_S C_m)^2} \quad (\text{II.18})$$

$$G_C = \frac{\omega^2 R_S C_m C_c - G_m}{R_S G_m - 1} \quad (\text{II.19})$$

Todos los parámetros presentes en las ecuaciones anteriores se pueden obtener de las medidas directamente o mediante una simple operación. A modo de ejemplo, en la figura 2.18 se presentan dos curvas de capacidad y dos de conductancia respectivamente, medidas sobre una misma muestra a dos frecuencias diferentes, 50 kHz y 1 MHz. En la curva de capacidad podemos observar un comportamiento similar al de las estructuras MIS, con zonas de acumulación, vaciamiento e inversión. Como se indica en la figura, C_{a-Si} se puede obtener directamente en la región de acumulación de la medida a frecuencia más baja (50 kHz en el ejemplo de la figura). Como C_{a-Si} es constante para todas las frecuencias (ya que es un parámetro que sólo depende de la composición, del área y del espesor de la lámina) cualquier diferencia entre la capacidad medida en acumulación (C_{ma}) y C_{a-Si} es debida al efecto de R_s . Recordemos que a baja frecuencia $C_{a-Si} = C_{ma}$, ya que la corriente que pasa a través de la muestra es tan baja que el efecto de R_s es muy poco significativo. En la figura 2.18 observamos como para la frecuencia de 1 MHz, el efecto de la resistencia en serie (R_s) es bastante notable, y el valor medido de C_{ma} dista bastante de la capacidad del silicio amorfo (C_{a-Si}). A modo de aclaración podemos decir que para una misma muestra tendremos una única C_{a-Si} , pero obtendremos varias C_{ma} que dependerán de la frecuencia a la que estemos midiendo. Finalmente, para obtener R_s no solo es necesario la capacidad medida en acumulación (C_{ma}), sino que también es necesario el valor de la conductancia medida en acumulación (G_{ma}), que también se obtiene de las medidas experimentales a cada frecuencia, tal y como se puede ver en la figura 2.18. A partir de la capacidad y la conductancia medidas en acumulación, R_s se puede obtener de la siguiente manera [32]:

$$R_S = \frac{G_{ma}}{G_{ma}^2 + \omega^2 C_{ma}^2} \quad (\text{II.20})$$

El único parámetro que nos faltaría para poder solucionar la ecuación II.17 y obtener así la D_{it} , es la corriente de fugas a través del silicio amorfo (G_t). En la mayoría de las muestras no se ha observado una conducción significativa a través del silicio amorfo, pero para películas muy finas y altas polarizaciones, se observa conducción. En estos casos, G_t se extrajo de la derivada de la curva I-V. En los casos en los que no existía conducción, $G_t=0$ en la ecuación (3).

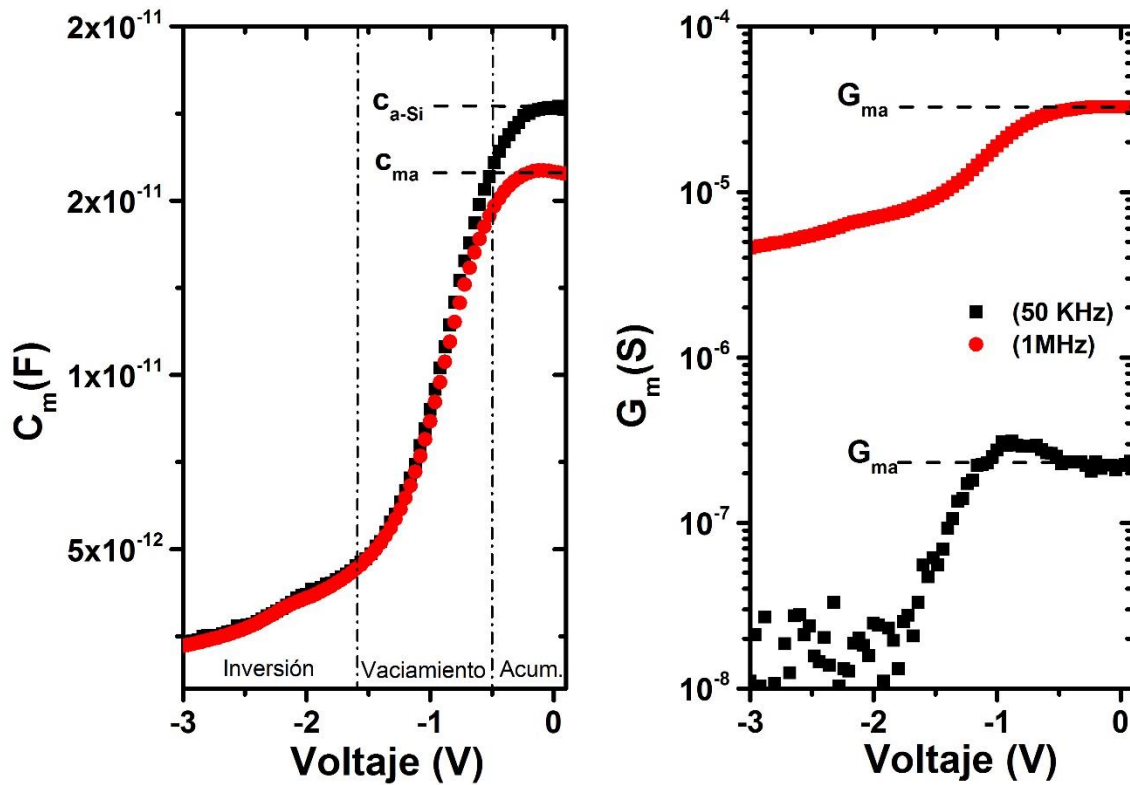


Figura 2.18 Curvas C-V y G-V a dos frecuencias diferentes medidas en un mismo dispositivo. Se puede observar un comportamiento similar a las estructuras MIS con las tres zonas típicas: Acumulación, vaciamiento e inversión.

2.4 Fabricación de células solares

Una vez descritas las técnicas utilizadas para depositar las láminas de silicio amorfo, a continuación vamos a describir las técnicas empleadas para fabricar las células solares. Tres han sido los tipos de célula solar fabricados y analizados en el transcurso de la presente tesis doctoral: Células HIT, células de banda intermedia y células con un contacto selectivo de MoO_x . Todos estos tipos han sido fabricados en colaboración con el departamento de ingeniería electrónica de la universidad Politécnica de Cataluña (UPC). En el caso de las células con contacto selectivo y las células HIT fueron fabricadas íntegramente en la UPC, mientras que el material de banda intermedia fue fabricado en la Universidad Complutense en el seno del grupo de Láminas Delgadas y Microelectrónica

En la figura 2.19 se presentan las estructuras de los tres tipos de células solares de heterounión fabricadas: HIT (a), de banda intermedia (b) y de contacto selectivo (c). Como se aprecia en la figura, la parte trasera de los tres tipos de células es idéntica, y por

lo tanto su ruta de fabricación es la misma. Por ese motivo, y para no repetir lo mismo varias veces, se expone a continuación el proceso de fabricación de dicha parte trasera, dejando para las respectivas subsecciones la fabricación de la parte superior de las células.

En los tres casos, los sustratos fueron sometidos a un proceso de limpieza RCA estándar seguido de un baño en una solución de HF (1%) para eliminar el SiO₂ nativo que haya podido crecer. Inmediatamente después del baño, las obleas se introducen en un sistema PECVD para depositar las capas del lado posterior [45]. Este contacto trasero consiste en una capa pasivante de a-SiC_x:H (x~0,2) intrínseco de 4 nm y, sólo en las obleas tipo p, una capa de 15 nm de a-Si:H dopada con fósforo (figura 2.19 c). Posteriormente se depositan 80 nm de a-SiC_x:H (x~1) estequiométrico para proteger la estructura pasivante y como recubrimiento reflector posterior (BRC *back reflecting coating*) [46]. El equipo de PECVD utilizado es un equipo comercial de la firma italiana elettrovava. En este lado posterior se realiza un tratamiento láser (*laser firing*) para obtener una matriz de contactos puntuales localmente difundidos resultando en un área contactada de entorno 0.5%. Mediante este proceso de *laser firing* logramos un contacto posterior que combina una baja resistencia serie con una recombinación superficial reducida [47]. Finalmente, se deposita una capa de aluminio de 1 µm de espesor mediante evaporación sobre los contactos definidos por *laser firing*. En la figura 2.20 se puede observar el contacto inferior terminado con un detalle del acabado del proceso laser. Esta ruta de fabricación es el resultado de un largo proceso de optimización llevado a cabo en la UPC. Para obtener datos más precisos sobre el mismo se pueden consultar las referencias [45,46,47].

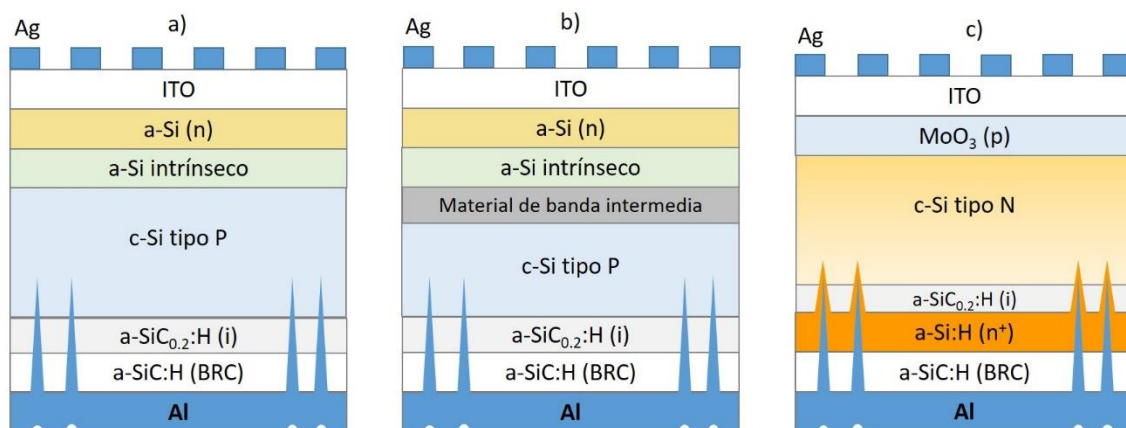


Figura 2.19 Estructuras de los tres diferentes tipos de célula solar analizados: HIT (a), de banda intermedia (b) y de contacto selectivo (c)

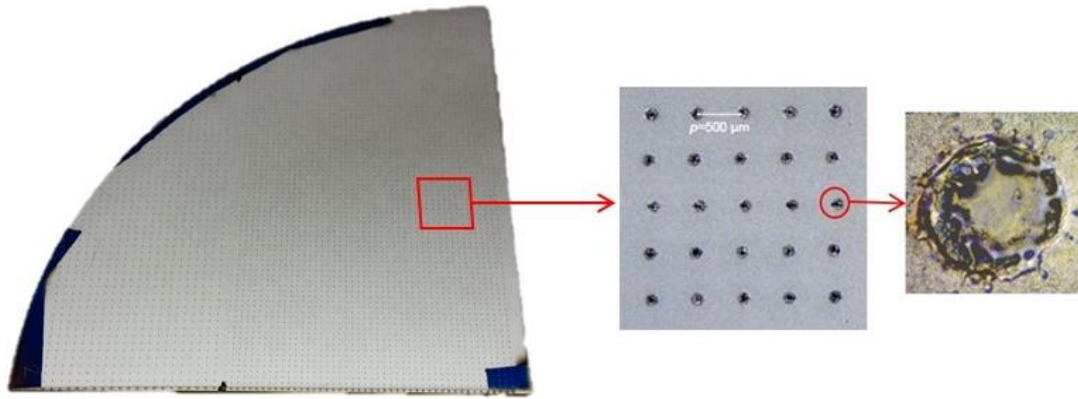


Figura 2.20 Fotografía del contacto inferior de las células solares. Se puede observar el detalle de la matriz de contactos puntuales hecha mediante la técnica laser firing.

2.4.1 Células solares HIT

En el caso de la célula HIT, el sustrato fue silicio cristalino tipo p con resistividad de $2.6 \Omega\text{cm}$. La parte superior de la célula consiste en una estructura de a-Si:H intrínseco/dopado tipo n depositado mediante el mismo equipo PECVD anteriormente mencionado [45]. Posteriormente, se deposita una capa de 80 nm de ITO mediante la técnica de pulverización catódica magnetrón *RF*. El equipo utilizado para depositar el ITO es el modelo UNIVEX 350 de la compañía Leybold. Tras este paso, se define el área de las células mediante un proceso litográfico y un ataque húmedo de las capas de ITO y de a-Si:H. Finalmente, se cubre todo con una máscara que define la forma del peine del contacto superior y se depositan $2 \mu\text{m}$ de Ag mediante evaporación térmica. El contacto de Ag ya terminado cubre menos del 5% del área frontal del dispositivo.

2.4.2 Células solares de Banda intermedia

La ruta de fabricación de la parte frontal de la célula HIT y de la célula de banda intermedia es muy similar. La única diferencia radica en la inclusión del material de banda intermedia en estas últimas. Como se ha comentado en la introducción, para obtener un material de banda intermedia es necesario usar técnicas fuera del equilibrio termodinámico. Por ese motivo, para introducir la cantidad de impurezas necesaria para formar la banda intermedia es necesario utilizar implantación iónica. Mediante esta técnica se puede introducir prácticamente cualquier impureza en un determinado material [1], de ahí su gran importancia y éxito dentro de la industria microelectrónica. Básicamente, la implantación iónica consta de tres pasos: ionización del material a

implantar, aceleración de esos iones e impacto y penetración de dichos iones en la muestra objetivo. Para analizar el proceso paso a paso es conveniente fijarse en la figura 2.21 en donde se puede ver un esquema de un sistema de implantación iónica. El primer paso antes de realizar el proceso de implantación es asegurar que tenemos las condiciones de vacío necesarias para que el proceso se desarrolle correctamente. Típicamente es necesario un vacío del orden de 10^{-7} mbar en todas las fases del proceso. Para lograr este objetivo, el sistema cuenta con dos bombas rotatorias, una bomba difusora y dos bombas criogénicas. El material que queremos implantar se introduce en la cámara de ionización en fase gaseosa, líquida o sólida, en donde como su propio nombre indica es ionizado. Esos iones se extraen de la cámara de ionización mediante una tensión variable, en el caso el implantador usado de hasta 32 keV. Esos iones acelerados se introducen en un analizador de masas, que consiste en un electroimán curvo mediante el cual aplicamos un campo magnético determinado. Dicho campo magnético provoca que solo los elementos con una relación carga-masa determinada sean capaces de describir un giro de 90° , mientras que los iones con diferente masa o carga describirán diferentes trayectorias e impactaran con las paredes de la cámara.

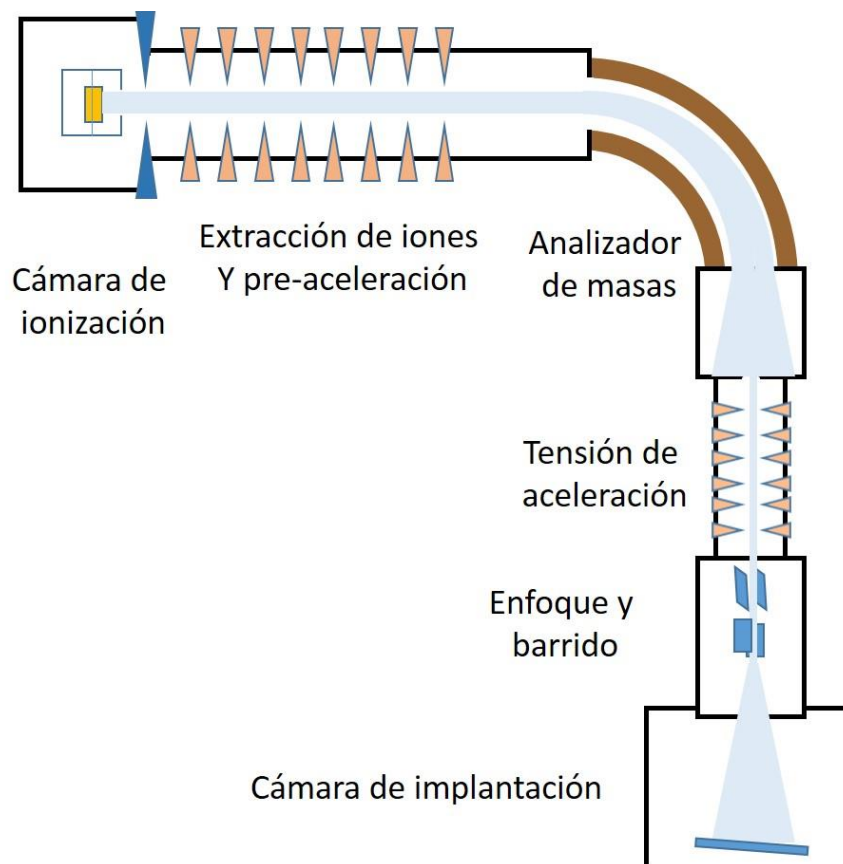


Figura 2.21 Esquema básico del implantador iónico utilizado.

A la salida del analizador de masas se aplica al haz una última aceleración hasta que es colimado y enfocado mediante unas lentes electrostáticas, que además realizan un barrido para implantar de manera homogénea. Por último, el haz impacta sobre la muestra, que está colocada con una inclinación de entre 7 - 9° para evitar el *channeling* en las muestras cristalinas.

El equipo utilizado para realizar las implantaciones iónicas de esta tesis ha sido el modelo VARIAN CF3000 fabricado por I.B.S. Dicho implantador pertenece al C.A.I. de Técnicas Físicas de la Universidad Complutense y está situado en la Facultad de Ciencias Físicas. Este equipo fue reconstruido para la investigación y por ello tiene una gran versatilidad a la hora de implantar diferentes elementos. Para estudiar el efecto del material de banda intermedia, se fabricaron diferentes células solares con implantaciones de titanio, vanadio y cromo. Para implantar titanio el precursor usado fue TiCl_4 , que se encuentra normalmente en fase líquida pero que, al hacer vacío en el recipiente donde se encuentra, y debido a su presión de vapor, se evapora de manera natural. Los precursores de vanadio y cromo son los propios elementos en fase sólida, y la extracción de sus átomos se logra al someter los sólidos a un proceso RIE (*reactive ion etching*) en atmósfera de TiCl_4 .

El siguiente paso necesario para fabricar el material de banda intermedia es hacer un recocido por láser pulsado PLM (*pulse laser melting*). Dado que el proceso de implantación iónica es bastante destructivo con la estructura cristalina de la oblea, es necesario recrystalizar el material para que recupere sus propiedades. Este proceso de recrystalización se realiza normalmente mediante la técnica RTA (*rapid thermal annealing*) [1, 48], sin embargo, para fabricar el material de banda intermedia esta técnica no es válida. Dado que lo que se pretende es introducir altas concentraciones de un material en el seno de una estructura cristalina (por encima de su límite de solubilidad), si el proceso de recrystalización no es lo suficientemente rápido, dicho material será expulsado hacia la superficie de la oblea o se difundirá hacia el interior del material. De este modo, lo que obtendríamos son dos láminas bien diferenciadas de distintos materiales o una lámina gruesa de titanio en silicio con una concentración inferior al límite de Mott. La duración de un proceso de RTA es del orden de unos pocos segundos durante el calentamiento y de varios minutos durante el enfriamiento.

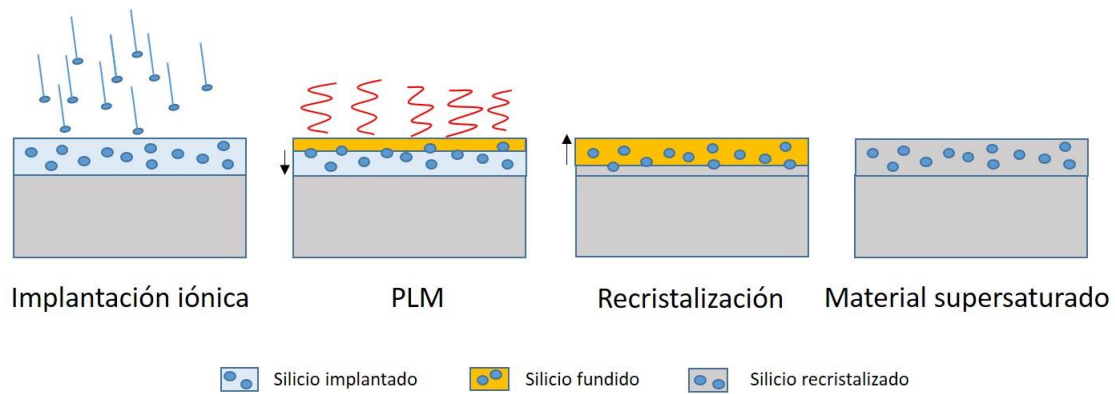


Figura 2.22 Distintas fases del proceso de fabricación de un material de banda intermedia. Tras el proceso de implantación iónica es necesario un proceso PLM para lograr recristalizar el material.

Por esta razón, para fabricar un material supersaturado, se emplea PLM [49]. Con esta técnica se logra fundir la zona implantada en la superficie de la oblea [50] y que dicha capa recristalice en cuestión de nanosegundos [51]. Gracias a este proceso, logramos que el silicio amorfizado durante el proceso de implantación iónica, recristalice tomando como semilla la estructura cristalina de la oblea, y logrando expulsar la menor cantidad de material implantado. En la figura 2.22 se ilustra el proceso de fabricación del material de banda intermedia.

Los tratamientos PLM se han realizado en la empresa I.P.G. Photonics situada en Estados Unidos. El equipo utilizado ha sido el modelo IX-260 Chrom Ablate, que trabaja con un láser de excímero de KrF a 248 nm de longitud de onda. El área irradiada en cada pulso es de 1 mm² y para asegurar la misma densidad de energía en dicha área el sistema cuenta con un homogeneizador. Dado que la célula solar tiene un área superior a 1 mm² hay que realizar múltiples pulsos para cubrir una muestra entera. Dichos pulsos se solapan con una precisión de 10 micras para evitar áreas sin recocido.

2.4.3 Células solares con contactos selectivos

Dado que el MoO_x actúa como un contacto tipo p, el sustrato utilizado para fabricar este tipo de célula solar fue silicio cristalino tipo n (2.5 Ωcm) de 300 μm de espesor y pulido por ambas caras. Para fabricar la parte superior de la célula, se evaporaron térmicamente 15 nm de MoO_x directamente sobre el sustrato de c-Si, sin ninguna capa pasivante extra.



Figura 2.23 Evaporador térmico de la empresa Sigma Aldrich utilizado para depositar el óxido de molibdeno.

No obstante, dado que la presencia de oxígeno durante el proceso es inevitable, no se puede descartar la presencia de una fina capa interfacial de SiO_2 (~2 nm) entre el sustrato de Si y el MoO_x que puede crecer espontáneamente [52]. El equipo utilizado es un evaporador comercial de la empresa Sigma Aldrich. El electrodo frontal se termina con una capa ITO y un peine de plata de la misma manera que se ha comentado anteriormente en la sección 2.4.1.

2.5 Caracterización de células solares

2.5.1 Caracterización eléctrica

Al igual que para el análisis de láminas delgadas, las características I-V son una de las herramientas más útiles y empleadas para obtener información de una célula solar. Sin embargo, el modelo de ajuste a partir de los cual se extrae información del dispositivo es más complejo debido a que la estructura también es más compleja. En el caso de la medida de las características I-V en las células solares, el equipo de medida es diferente del utilizado para analizar las láminas de silicio amorfo. Con el objeto de realizar curvas I-V a diferentes temperaturas, las muestras se montaron en el interior de un sistema de caracterización optoelectrónica que se puede observar en la figura 2.24.



Figura 2.24 Sistema de caracterización opto-eléctrica.

La muestra se monta sobre un dedo frío fabricado en cobre de alta conductividad térmica que es parte de un criostato de Helio de ciclo cerrado. Dicho criostato, modelo Janis CSC-450ST, nos permite bajar la temperatura de la muestra hasta 15 K. Su funcionamiento está basado en la compresión y expansión de Helio líquido en un circuito cerrado. Dado que el criostato de He solo tiene capacidad de bajar la temperatura, sobre el dedo frío se sitúa una resistencia conectada a un controlador de temperatura. Con dicho controlador (Lakeshore 331) se logra mantener la temperatura en un valor establecido por el usuario el tiempo necesario para realizar la medida. Con este sistema criostato-controlador de temperatura, podemos variar la temperatura en un amplio rango (15-400 K). El dedo frío se sitúa en el interior de una cámara que se encuentra a alto vacío. Es importante asegurar unas buenas condiciones de vacío para poder bajar la temperatura lo máximo posible y a la vez evitar condensación sobre la muestra, lo que podría provocar un falseamiento de las medidas eléctricas. Ese vacío, del orden de $1 \cdot 10^{-5}$ mbar, se logra mediante un sistema fabricado por la compañía Pfeiffer que consiste en una bomba turbomolecular apoyada por una bomba de membrana. Para aislar el dedo frío térmicamente del exterior, entre el mismo y las paredes de la cámara se sitúa una camisa

interna metálica. Esa camisa debe ser lo más ajustada posible al dedo frío sin llegar a tocarlo. Tanto la camisa interna como la externa (paredes de la cámara) tienen una ventana que nos permite iluminar la muestra desde el exterior. En el caso de la camisa interna la ventana consiste simplemente en una abertura en la zona donde se sitúa la muestra, mientras que la ventana de la camisa exterior tiene un cristal de ZnSe. Para la caracterización en oscuridad, esa ventana era tapada por una lámina opaca.

Por último, las medidas se han realizado mediante en la configuración de cuatro hilos en un sistema de caracterización Keithley SCS-4200. Esta configuración de medida es necesaria en dispositivos con muy baja resistencia, como es una célula solar, ya que la resistencia de los hilos de medida puede ser igual o superior a la resistencia de la muestra. Esta igualdad de resistencias puede provocar que los resultados obtenidos no nos den información del dispositivo. La técnica consiste en llevar 2 hilos al contacto superior de la muestra y dos hilos al contacto inferior (ver esquema de la figura 2.25). Un hilo del contacto superior y un hilo del contacto inferior se usan para medir tensión con respecto a tierra, de modo que no circula corriente a través de ellos. Entre los otros dos hilos se aplica una diferencia de potencial y se mide la corriente que circula por ellos. Como es natural, la corriente medida es la corriente que pasa por la célula, pero la tensión aplicada no coincide con la tensión que cae en la célula. Al existir una corriente que circula por los cables, existe una caída de potencial en los mismos y por lo tanto se debe tener en cuenta su resistencia serie. Esa resistencia serie ha sido cuantificada en $12\ \Omega$ en nuestro sistema de medida, que es un valor enorme teniendo en cuenta la resistencia serie de las células solares estudiadas (del orden de $0.5\ \Omega$). En la figura 2.25 se puede observar la diferencia entre medir a 2 y 4 hilos una misma muestra. Vemos que a bajas corrientes las dos medidas son idénticas, y que en cuanto la corriente aumenta la resistencia serie que introducen los cables en la medida a 2 hilos afecta notablemente al resultado. Queda claro que la medida a 2 hilos puede llevarnos a interpretaciones completamente erróneas de los resultados.

Para la caracterización eléctrica en iluminación se utilizaron dos equipos distintos. Por un lado, se midieron las I-V en función de la temperatura en el mismo equipo que la caracterización en oscuridad. La iluminación se realizó a través de la ventana de ZnSe y la fuente fue una lámpara led comercial.

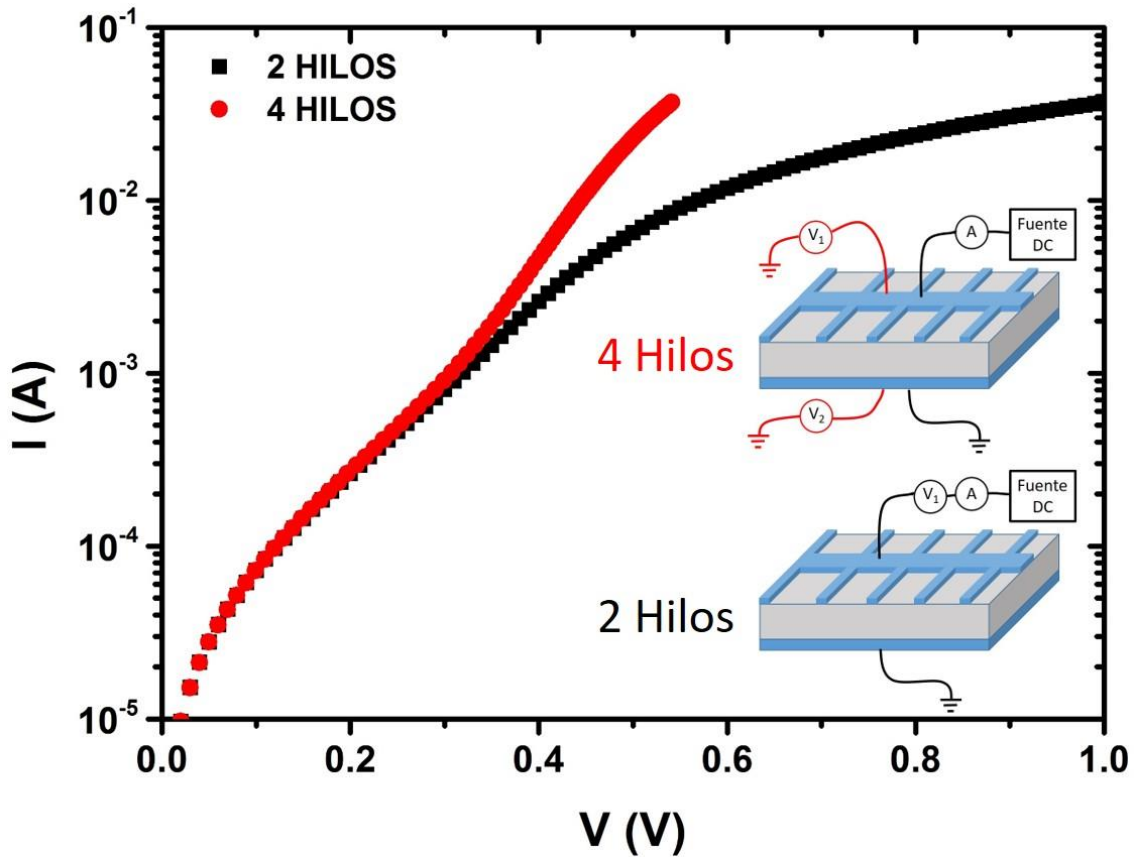


Figura 2.25 Característica I-V de una misma muestra medida con la técnica de dos hilos (negro) y medida con la técnica de 4 hilos (roja). También se incluyen dos esquemas de cómo se realiza cada tipo de medida.

Las características de la célula solar a temperatura ambiente (I_{SC} , V_{OC} , E_{ff} y $F.F.$) se obtuvieron a partir de la I-V medida iluminando a un sol con un espectro AM1.5 en un simulador solar ORIEL 94021A de la compañía Newport. La irradiancia se calibró mediante un pirómetro. Estas medidas se realizaron en la Universidad Politécnica de Cataluña por el grupo de ingeniería electrónica.

2.5.2 Modelo equivalente de ajuste

Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de dos diodos en paralelo ampliamente utilizado en células solares. Dicho modelo se puede observar en la figura 2.26, en donde se puede ver que la corriente que circula por la célula se divide en tres caminos diferentes. Dicha corriente, expresada como densidad de corriente, viene dada por [53, 54]:

$$J = J_{D1} + J_{D2} + J_{SHUNT} \quad (\text{II.21})$$

$$J = J_{0,1}(T)[e^{A_1(T)(V-JR_S)} - 1] + J_{0,2}(T)[e^{A_2(T)(V-JR_S)} - 1] + \frac{V-JR_S}{R_{Shunt}} \quad (\text{II.22})$$

En esta expresión J_{D1} y J_{D2} corresponden a los dos mecanismos principales de conducción, que en el modelo se corresponden con los diodos D1 y D2. $J_{0,1}(T)$ y $J_{0,2}(T)$ son las densidades de corriente inversa de saturación de cada uno de los diodos, y $A_1(T)$ y $A_2(T)$ son los factores exponenciales de cada uno de los mismos. R_s es la resistencia serie y R_{Shunt} la resistencia en paralelo. En el modelo usado, la densidad de corriente de saturación y el factor exponencial vienen definidos por las siguientes expresiones [55, 56]:

$$J_{0,i} = J_{0,0,i} \cdot e^{\frac{-E_{a,i}}{kT}} \quad A_i(T) = \frac{q}{n_i kT} \quad (\text{II.23})$$

donde $E_{a,i}$ es la energía de activación de cada uno de los mecanismos (independiente de la temperatura), y n_i el factor de idealidad del correspondiente diodo. Finalmente, para analizar las medidas eléctricas en polarización inversa, estas han sido ajustadas a la siguiente expresión [53, 57]:

$$J_R = J_{rev,0} e^{\left(\frac{-E_{a,rev}}{kT}\right)} (V_D - V)^b \quad (\text{II.24})$$

donde $J_{rev,0}$ (corriente en de saturación en polarización inversa) y V_D (potencial de contacto) son constantes, b es un coeficiente independiente de la temperatura y $E_{a,rev}$ la energía de activación del proceso.

Este modelo ha sido empleado para obtener los mecanismos de transporte de las células solares tipo HIT y células con contactos selectivos. Como se verá en el capítulo de resultados en ambos casos existen dos mecanismos en paralelo bien diferenciados que han sido ajustados al modelo. Sin embargo, en el caso de las células de banda intermedia el modelo de los dos diodos no es suficiente para dar cuenta de los procesos que se observan en las características eléctricas. Por ese motivo se ha estudiado un nuevo circuito equivalente consistente con los resultados de esas medidas. Dado que el desarrollo de dicho modelo y la extracción de los parámetros fundamentales de las células de banda intermedia son parte fundamental de esta tesis, el modelo se presenta en el capítulo de resultados.

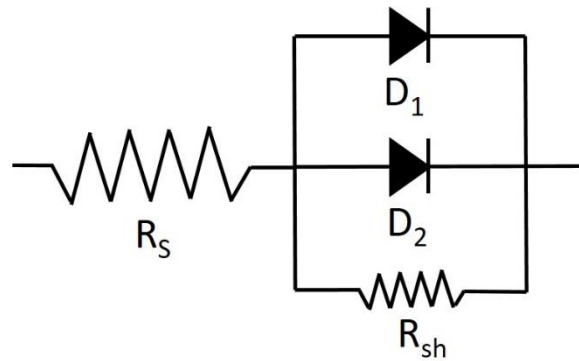


Figura 2.26 Esquema eléctrico del modelo de los dos diodos en paralelo

2.5.3 Eficiencia cuántica externa

La eficiencia cuántica externa (EQE de sus siglas en inglés *external quantum efficiency*) proporciona gran información sobre la calidad de una célula solar. Mientras que el dato común de eficiencia se obtiene a partir de las medidas I-V bajo iluminación a un sol, la EQE nos proporciona información espectral de la eficiencia cuando iluminamos la muestra con luz monocromática en un rango determinado de longitudes de onda. La EQE es la relación, en tanto por ciento, entre los electrones que se extraen de la muestra y la cantidad de fotones que le llegan a la muestra con una energía determinada. En nuestro caso, se realizaron medidas de EQE en dos equipos diferentes en función del rango de medida. Dado que todos los dispositivos están basados en silicio ($E_{gap} = 1.12$ eV ó $\lambda_{gap} \approx 1100$ nm), las medidas con fotones de energía superior a su *gap* se realizaron en un equipo comercial modelo QEX10 de PV Measurements. Con este equipo se obtuvo la EQE en el rango entre 4.13 eV y 1.03 eV, o lo que es lo mismo de 300 a 1200 nm en longitudes de onda. Este tipo de medidas son comunes en cualquier célula solar.

Se realizaron también medidas de EQE para iluminación monocromática de energía por debajo del *gap* del silicio, en el rango de 1.24 - 0.4 eV (1000-2500 nm). En el caso de las células HIT y las células con contactos selectivos este análisis tiene un interés limitado, ya que por debajo del valor del *gap* del silicio no deberían presentar respuesta alguna. Sin embargo, para las células de banda intermedia este análisis es crucial, ya que el aumento de la respuesta en el infrarrojo es su señal de identidad. Estas medidas se realizaron en la misma estación de caracterización eléctrica de dedo frío y criostato usado en las medidas I-V (figura 2.24). El sistema de calentamiento, el controlador de temperatura y el equipo de vacío son también los mismos. Sin embargo, como ya se ha comentado anteriormente es necesario iluminar la muestra con luz

monocromática. Para ello el sistema cuenta con una fuente de luz tipo GLOBALAR de 140 W (modelo 6363 de Newport). Esta fuente consiste en una barra de carburo de silicio que proporciona una irradiancia de entre 10^{-1} - 10^1 mW/m²·nm a una distancia de 0.5 m, en un rango de longitudes de onda entre 1 - 25 μ m. Por el filamento se hace circular una corriente constante mediante una fuente de corriente modelo 605 de Bentham, y la luz emitida es enfocada hacia el monocromador mediante un espejo cóncavo. El monocromador, modelo TMc300 de Bentham, consta de tres redes de difracción diferentes montadas sobre una torre que gira sobre su eje para seleccionar una red u otra. El giro está controlado por un motor paso a paso que permite una resolución angular de 0.00072°. A la entrada del monocromador se sitúa una ruleta con diferentes filtros que gira para colocar en la trayectoria de la luz el filtro seleccionado para esa longitud de onda. Cada uno de esos filtros solo deja pasar la luz en un determinado rango de longitudes de onda. Este filtrado se hace para evitar que pueda llegar a la muestra luz de distinta longitud de onda ya que, en el caso de que esto se produjese, la medida no sería correcta. Esto es especialmente importante en células de banda intermedia cuando medimos con iluminación de energía menor a la del *gap* del semiconductor, para evitar que se solapen la longitud de onda seleccionada por el monocromador con los segundos y consecutivos órdenes de difracción de otras longitudes de onda. Finalmente, a la entrada y a la salida del monocromador hay dos rendijas de las que podemos controlar su apertura. De este modo controlamos la densidad de potencia que llega a la muestra y el ancho de banda espectral $\Delta\lambda$ de la señal monocromática. Finalmente, la luz monocromática incide sobre la muestra a través de la ventana de ZnSe, que tiene una transmisión del 75% prácticamente plana en el rango de 500 nm a 15.000 nm.

Es importante tener en cuenta que en la región *subgap* la respuesta de la célula es muy baja, y por lo tanto la señal medida es muy débil. Para poder medir una señal tan débil, es necesario usar un procedimiento de medida que nos permita eliminar el mayor ruido posible. La técnica que nos permite hacer este tipo de medidas consiste en iluminar la célula con una señal sinusoidal de frecuencia constante y conocida. De este modo, obtendremos en la célula una respuesta (tensión entre los terminales) igualmente sinusoidal y de la misma frecuencia. Para lograr dicha iluminación, entre la fuente GLOBALAR y el monocromador se sitúa un *chopper* óptico, que consiste simplemente en un disco con aspas opacas que gira a una frecuencia definida. El giro del *chopper* lo regula un controlador modelo MC2000 de Thorlabs, que además está conectado al *lock-in* para

que este reciba la frecuencia de referencia. El amplificador *lock-in* es el equipo clave en este tipo de medidas, y nos permite obtener el valor de una señal de frecuencia conocida minimizando el ruido presente a otras frecuencias. Además, el *lock-in* limita el ancho de banda de frecuencias en el que se mide la señal para evitar el ruido lo máximo posible. El *lock-in* utilizado es el modelo SR-830 de Stanford y todo el sistema está controlado por el software BenWin +.

Con el montaje anteriormente descrito se obtienen medidas de fotoconductividad espectral de la célula solar. Para obtener la EQE faltaría hacer la medida de cuantos fotones por segundo llegan a la muestra y para ello utilizamos un detector calibrado. Ese detector tiene como elemento fotosensible un sensor piroeléctrico de 2 mm^2 y de responsividad prácticamente constante ($1.5 \cdot 10^5 \text{ V/W}$ de luz incidente) en todo el rango de longitudes de onda estudiado.

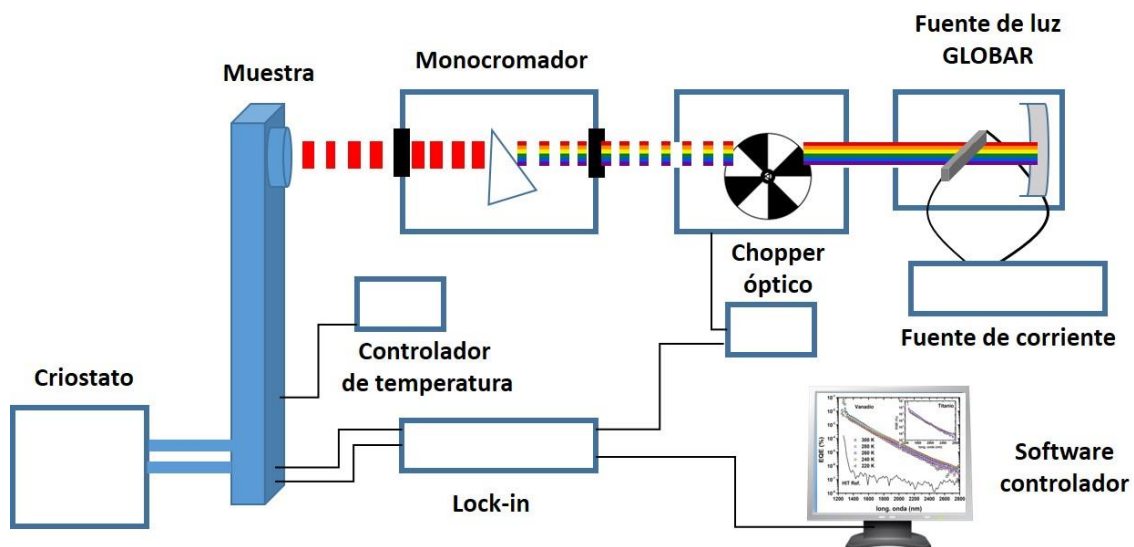


Figura 2.27 Esquema del sistema de medida de fotoconductividad espectral

Bibliografía

- [1] S. Wolf and R. N. Tauber, L. press, Ed. *Silicon Processing for the VLSI ERA*. Lattice press, 1986.
- [2] J. H. Boo, H. K. Park, K. H. Nam, and J. G. Han, "High rate deposition of poly-Si thin films at low temperature using a new designed magnetron sputtering source," *Surface & Coatings Technology*, vol. 131, no. 1-3, pp. 211-215, Sep 1 2000.
- [3] D. Y. Kim, I. S. Kim, and S. Y. Choi, "Electrical properties of a-Si:H thin films as a function of bonding configuration," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 2, pp. 239-243, Feb 2009.

- [4] B. Jagannathan, W. A. Anderson, and J. Coleman, "Amorphous silicon p-type crystalline silicon heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 46, no. 4, pp. 289-310, Jul 1997.
- [5] B. Chapman, J. Wiley, Ed. *Glow discharge processes*. New York: J. Wiley, 1980.
- [6] U. Poppe *et al.*, "Direct production of crystalline superconducting thin-films of YBa₂Cu₃O₇ by high pressure oxygen sputtering," *Solid State Communications*, vol. 66, no. 6, pp. 661-665, May 1988.
- [7] U. Poppe, P. Prieto, J. Schubert, H. Soltner, K. Urban, and C. Buchal, "Epitaxial multilayers of YBa₂Cu₃O₇ and Pr Ba₂Cu₃O₇ as a possible basis for superconducting electronic devices," *Solid State Communications*, vol. 71, no. 7, pp. 569-572, Aug 1989.
- [8] U. Poppe *et al.*, "Low resistivity epitaxial YBa₂Cu₃O₇ thin films with improved microstructure and reduced microwave," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 11, pp. 5572-5578, Jun 1992.
- [9] M. Toledano-Luque *et al.*, "High-pressure reactively sputtered HfO₂: Composition, morphology, and optical properties," *Journal of Applied Physics*, vol. 102, no. 4, Aug 15 2007, Art. no. 044106.
- [10] S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, and W. Westwood, N. publications, Ed. *Handbook of plasma processing technology*. Noyes publications, 1990.
- [11] A. J. Flewitt and W. I. Milne, "Low-temperature deposition of hydrogenated amorphous silicon in an electron cyclotron resonance reactor for flexible displays," *Proceedings of the Ieee*, vol. 93, no. 7, pp. 1364-1373, Jul 2005.
- [12] Á. del Prado, "Depósito de películas de SiO_xN_yH_z mediante la técnica ECR-PECVD, caracterización y estabilidad térmica," Doctor en ciencias Físicas, Física aplicada III, Universidad complutense de MAdrid, Madrid, 2002.
- [13] T. Hirao *et al.*, "Hydrogen concentration and bond configurations in silicon nitride films prepared by ECR plasma CVD method," *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, vol. 27, no. 1, pp. 30-34, Jan 1988.
- [14] E. Redondo, I. Martil, G. Gonzalez-Diaz, H. Castan, and S. Duenas, "Influence of electron cyclotron resonance nitrogen plasma exposure on the electrical characteristics of SiN_x : H/InP structures," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 19, no. 1, pp. 186-191, Jan-Feb 2001.
- [15] A. del Prado *et al.*, "Influence of H on the composition and atomic concentrations of "N-rich" plasma deposited SiO_xN_yH_z films," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, no. 10, pp. 5373-5382, May 15 2004.
- [16] S. H. Bae, A. K. Kalkan, S. C. Cheng, and S. J. Fonash, "Characteristics of amorphous and polycrystalline silicon films deposited at 120 degrees C by electron cyclotron resonance plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, vol. 16, no. 3, pp. 1912-1916, May-Jun 1998.
- [17] R. Rashid, A. J. Flewitt, and J. Robertson, "Physical and electrical properties of low temperature (< 100 degrees C) SiO₂ films deposited by electron cyclotron resonance plasmas," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 21, no. 3, pp. 728-739, May-Jun 2003.
- [18] T.-H. Chang, J.-Y. Chang, Y.-H. Chu, C.-C. Lee, I. C. Chen, and T. Li, "Investigation of the amorphous to microcrystalline phase transition of thin film prepared by electron cyclotron resonance chemical vapor deposition method," *Surface & Coatings Technology*, vol. 231, pp. 604-607, Sep 2013.
- [19] E. V. Johnson, L. Kroely, and P. Roca i Cabarrocas, "Raman scattering analysis of SiH bond stretching modes in hydrogenated microcrystalline silicon for use in thin-film photovoltaics," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 10, pp. 1904-1906, Oct 2009.
- [20] E. Garcia-Hemme *et al.*, "Far infrared photoconductivity in a silicon based material: Vanadium supersaturated silicon," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 3, Jul 15 2013, Art. no. 032101.
- [21] M. A. Pampillon, P. C. Feijoo, E. S. Andres, H. Garcia, H. Castan, and S. Duenas, "Scavenging effect on plasma oxidized Gd₂O₃ grown by high pressure sputtering on Si

- and InP substrates," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 30, no. 3, Mar 2015, Art. no. 035023.
- [22] R. Doering and Y. Nishi, C. Press., Ed. *Handbook of semiconductor manufacturing technology*. Florida, 2008.
 - [23] S. Suzuki and K. Kakita, "A Comparative Study of GDOES, SIMS and XPS Depth Profiling of Thin Layers on Metallic Materials," vol. 12, ed: *Journal of Surface Analysis*, 2005.
 - [24] S. G. Tomlin, "Optical reflection and trasmission formulae for thin films," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 1, no. 12, pp. 1667-&, 1968 1968.
 - [25] J. Gandía, "Células solares basadas en aleaciones de silicio amorfo y microcristalino," Doctor, Física aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2007.
 - [26] A. M. Goodman, "Optical interference method for aproximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer," *Applied Optics*, vol. 17, no. 17, pp. 2779-2787, 1978 1978.
 - [27] J. L. Hernandezrojas, M. L. Lucia, I. Martil, G. Gonzalezdiaz, J. Santamaria, and F. Sanchezquesada, "Optical analysis of absorbing thin films- Application to ternary chalcopyrite semiconductors," *Applied Optics*, vol. 31, no. 10, pp. 1606-1611, Apr 1 1992.
 - [28] K. Morigaki, W. Scientific, Ed. *Physics of Amorphous Semiconductors* Singapore, 1999.
 - [29] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13367-13377, Jun 15 1992.
 - [30] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, and J. D. Webb, "Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 4, pp. 1650-1658, Feb 15 2000.
 - [31] M. Á. Pampillon, "Growth of high permittivity dielectrics by high pressure sputtering from metallic targets," Doctor, Física Aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2016.
 - [32] D. K. Schroder, J. W. a. Sons, Ed. *Semiconductor material and device characterization*, Third ed. 2006.
 - [33] R. A. Sinton and A. Cuevas, "Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data," (in English), *Applied Physics Letters*, Article vol. 69, no. 17, pp. 2510-2512, Oct 1996.
 - [34] C. T. Sah, L. Forbes, L. L. Rosier, and A. F. Tasch, "Thermal and optical emission and capture rates and cross sections af electron and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments," *Solid-State Electronics*, vol. 13, no. 6, pp. 759-+, 1970 1970.
 - [35] C. T. Sah, "Bulk and interface imperfections in semiconductors," *Solid-State Electronics*, vol. 19, no. 12, pp. 975-990, 1976 1976.
 - [36] N. M. Johnson, "Measurement of semiconductor insulator interface states by constant capacitance, deep level transient spectroscopy," *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 21, no. 2, pp. 303-314, 1982 1982.
 - [37] K. Yamasaki, M. Yoshida, and T. Sugano, "Deep level transient spectroscopy of bulk traps and interface states in Si MOS diodes," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 18, no. 1, pp. 113-122, 1979 1979.
 - [38] A. Gomez *et al.*, "Interface quality of Sc2O3 and Gd2O3 films based metal-insulator-silicon structures using Al, Pt, and Ti gates: Effect of buffer layers and scavenging electrodes," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 31, no. 1, Jan 2013, Art. no. 01a106.
 - [39] K. V. Shalímová, Mir, Ed. *Física de los semiconductores*. Moscu, 1975.
 - [40] J. Olea, "Procesos de implantación iónica para semiconductores de banda intermedia," Doctor, Física aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
 - [41] L. J. Van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Phillips Research Reports*, vol. 13, p. 9, 1958.

- [42] J. A. Delalampo and R. M. Swanson, "Measurement of Hall scattering factor in phosphorus-doped silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 57, no. 6, pp. 2314-2317, 1985 1985.
- [43] E. H. Nicollian and J. R. Brews, J. W. a. Sons, Ed. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. 1982.
- [44] M. Angela Pampillon, C. Canadilla, P. Carlos Feijoo, E. San Andres, and A. del Prado, "High pressure sputtering as a viable technique for future high permittivity dielectric on III-V integration: GdOx on InP demonstration," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 31, no. 1, Jan 2013, Art. no. 01a115.
- [45] L. G. Gerling, S. Mahato, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, "Characterization of Transition Metal Oxide/Silicon Heterojunctions for Solar Cell Applications," *Applied Sciences-Basel*, vol. 5, no. 4, pp. 695-705, Dec 2015.
- [46] L. G. Gerling *et al.*, "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 109-115, Feb 2016.
- [47] M. Colina, A. B. Morales-Vilches, C. Voz, I. Martin, P. R. Ortega, and R. Alcubilla, "Low Surface Recombination in Silicon-Heterojunction Solar Cells With Rear Laser-Fired Contacts From Aluminum Foils," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 5, no. 3, pp. 805-811, May 2015.
- [48] S. Wolf, L. Press, Ed. *Microchip manufacturing*. California, 2004.
- [49] C. W. White, S. R. Wilson, B. R. Appleton, and F. W. Young, "Supersaturated substitutional alloys formed by ion implantation and pulsed laser annealing of group III and group V dopants in silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 1, pp. 738-749, 1980 1980.
- [50] J. Narayan, O. W. Holland, C. W. White, and R. T. Young, "Excimer laser annealing of ionimplanted silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1125-1130, 1984 1984.
- [51] G. J. Galvin, M. O. Thompson, J. W. Mayer, R. B. Hammond, N. Paulter, and P. S. Peercy, "MEASUREMENT OF THE VELOCITY OF THE CRYSTAL-LIQUID INTERFACE IN PULSED LASER ANNEALING OF SI," *Physical Review Letters*, vol. 48, no. 1, pp. 33-36, 1982 1982.
- [52] L. G. Gerling, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, "Origin of passivation in hole-selective transition metal oxides for crystalline silicon heterojunction solar cells," *Journal of Materials Research*, vol. 32, no. 2, pp. 260-268, Jan 2017.
- [53] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, and B. Rech, "Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, Jan 15 2010, Art. no. 023711.
- [54] L. F. Marsal, J. Pallares, X. Correig, J. Calderer, and R. Alcubilla, "Electrical characterization of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 8493-8497, Jun 1 1996.
- [55] W. Shockley, "The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors," *Bell System Technical Journal*, vol. 28, no. 3, pp. 435-489, 1949 1949.
- [56] C. T. Sah, R. N. Noyce, and W. Shockley, "Carrier generation and recombination in p-n junctions and p-n junction characteristics," *Proceedings of the Institute of Radio Engineers*, vol. 45, no. 9, pp. 1228-1243, 1957 1957.
- [57] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, and K. Tanaka, "Electrical properties of n-amorphous p-crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1012-1019, 1984 1984.

III. LÁMINAS DE SILICIO AMORFO HIDROGENADO



CAPÍTULO 3. LÁMINAS DE SILICIO AMORFO HIDRÓGENADO

En este capítulo se describe la fabricación y caracterización de láminas de silicio amorfo para células solares tipo HIT. Como ya se ha indicado en el capítulo II, esta fabricación se ha realizado mediante técnicas no convencionales que puedan aportar sus características beneficiosas a la estructura. Se han depositado láminas de silicio amorfo dopado mediante la técnica de pulverización catódica de alta presión (HPS), y láminas de silicio amorfo intrínseco mediante ECR-PECVD. La finalidad de estos depósitos es la de introducirlas en una estructura HIT a modo de emisor (a-Si dopado) y capa pasivante (a-Si intrínseco).

3.1 Silicio amorfo dopado

El silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) se ha estudiado a fondo en las últimas décadas. Sus excelentes propiedades electro-ópticas lo han convertido en una opción clave para su aplicación en dispositivos [1, 2]. Por lo general el a-Si:H se deposita mediante PECVD [3], sin embargo, esta técnica conlleva el uso de silano (SiH_4) y otros gases peligrosos. Como alternativa se puede depositar a-Si:H mediante pulverización catódica. Esta técnica permite el depósito de películas de a-Si:H usando gases inertes (como el argón) partiendo de un cátodo de Si sólido y a bajas temperaturas. Con el objeto de minimizar posibles daños en la intercara entre el a-Si:H y el c-Si:H se ha trabajado con un sistema de pulverización catódica de alta presión. Desde el primer momento, el depósito de a-Si:H a alta presión ha estado marcado por la incorporación de especies no deseadas en la lámina depositada, principalmente nitrógeno. Este capítulo está centrado en la viabilidad del método HPS para depositar a-Si:H.

3.1.1 Montaje del sistema de pulverización catódica a alta presión

Con el objeto de depositar láminas de silicio amorfo, se ha diseñado y montado un sistema de pulverización catódica de alta presión. En la figura 3.1 podemos ver un esquema detallado del sistema montado. En él se puede distinguir los diferentes elementos que conforman el sistema. En el sistema, la distancia cátodo-sustrato, la temperatura del sustrato y la presión de trabajo pueden ajustarse. La presión antes de iniciar el proceso

era típicamente de $5 \cdot 10^{-7}$ mbar y los gases utilizados fueron argón de alta pureza (99.9999%) e hidrógeno (99.999%).

Blanco y porta-cátodos

En la figura 3.1, en el interior del reactor podemos ver el blanco que vamos a pulverizar que en nuestro caso es un disco de silicio monocristalino tipo p dopado con boro, resistividad por debajo de $0.005 \Omega\text{cm}$, 3 mm de espesor, 2 pulgadas (≈ 50 mm) de diámetro y de una pureza del 99.999%. Este blanco fue suministrado por la compañía Kurt Lesker. El blanco se pega mediante un adhesivo a un porta-cátodos de cobre que se enrosca sobre un mástil de latón en contacto con la fuente de radiofrecuencia. Dicho mástil tiene un sistema de refrigeración por agua que disipa el calor generado durante la descarga, de cuyo diseño dependerá en gran medida la viabilidad del equipo. Ese sistema consiste en dos tubos concéntricos por los que circula el agua. Durante el desarrollo de la presente tesis son numerosas las veces que se ha tenido que pegar el blanco al porta-cátodos, y numerosos los adhesivos utilizados, ya que la disipación del calor no era eficiente en el diseño original del sistema. El pegamento elegido al final ha sido una resina epoxy de nombre comercial Torr-seal de la marca Varian. El uso de este tipo de resinas es indispensable ya que no emite partículas en condiciones de presión de 10^{-9} mbar y soporta temperaturas de hasta 175°C sin perder sus propiedades.

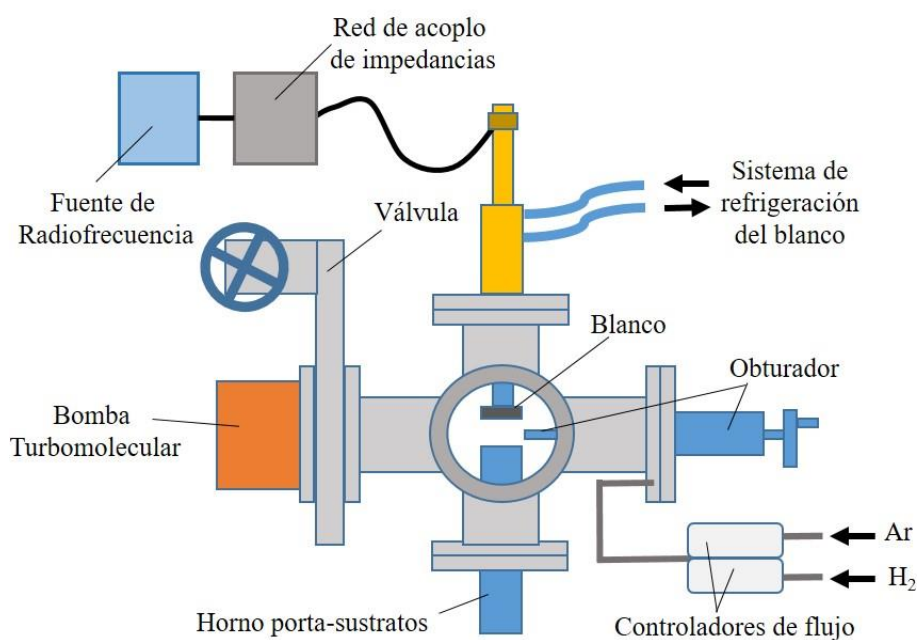


Figura 3.1 Esquema del sistema de pulverización catódica de alta presión montado en el transcurso de la tesis.

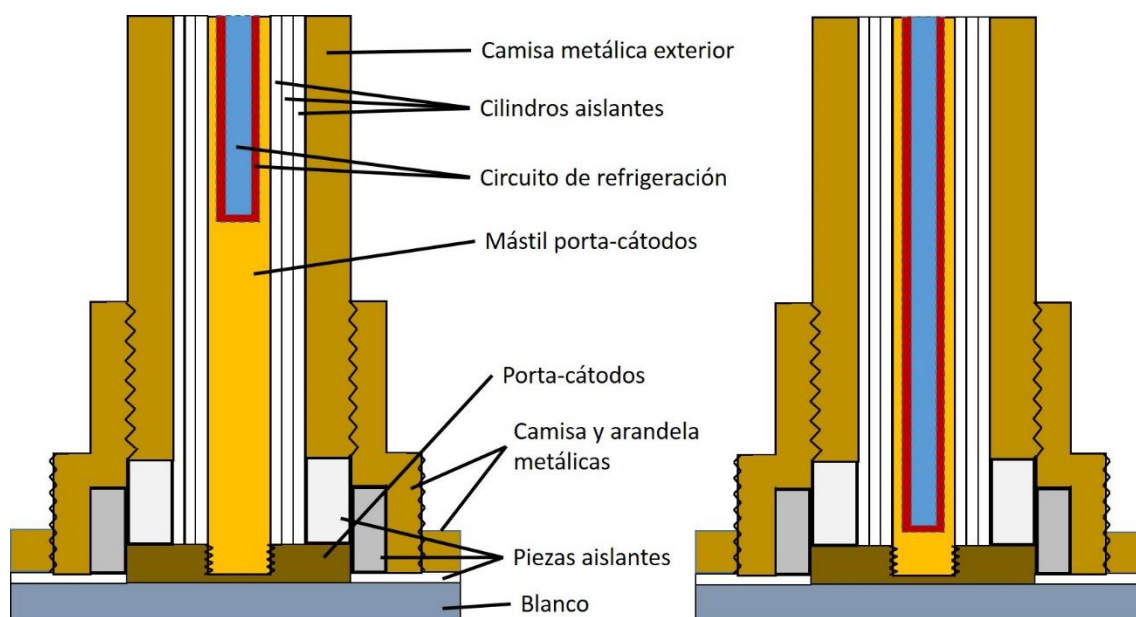


Figura 3.2 Detalle del mástil porta-cátodos del sistema de pulverización catódica. Se ha representado de color azul por donde entra el agua de refrigeración y en rojo la salida del agua caliente. Este sistema consta de dos tubos concéntricos.

No obstante, incluso con este tipo de resinas, surgieron problemas de sobrecalentamiento cuando se subía la potencia de trabajo, y los blancos se despegaban. Por ese motivo se optimizó el diseño del mástil, aumentando la disipación del mismo. Para ello se ampliaron los canales por donde circula el agua de refrigeración, logrando que el agua llegase hasta el punto más cercano posible a la fuente de calor. En la figura 3.2 se puede observar la diferencia después de la mejora. El estrés térmico al cual se ve sometido el sistema, principalmente el porta-cátodos, es un efecto a tener en cuenta a la hora de diseñar un sistema de este tipo y los procesos a realizar. Por ejemplo, a la hora de subir la potencia incidente se tiene que realizar lentamente, como referencia en torno a 1 W/s. También hemos introducido indio entre el porta-cátodos y el mástil para evitar que se queden espacios vacíos y conseguir así optimizar la conducción térmica. El indio es lo suficientemente dúctil como para deformarse al apretar el porta-cátodos al mástil y acomodarse tapando los huecos que se puedan quedar entre ambas piezas.

Las piezas y arandelas aislantes que rodean el porta-cátodos y el blanco, están fabricadas en macor y alúmina que son buenos conductores térmicos. Es importante tener en cuenta que las presiones típicas de los sistemas de HPS están alrededor de 1 mbar, y se puede formar un plasma en cualquier espacio vacío. Por ese motivo todas las piezas aislantes o metálicas están perfectamente ajustadas entre sí, sin dejar huecos entre ellas.

Fuente de radiofrecuencia

La fuente de radiofrecuencia utilizada en este montaje es el modelo PFG 300 RF de la marca Hüttinger, que se suministra con una red de acoplo de impedancias. Este equipo proporciona una potencia de hasta 300 W a una frecuencia de 13.56 MHz y nos permite variaciones de 1 W. La red de acoplo de impedancias consiste en una serie de condensadores e inductancias cuya función es maximizar la potencia transmitida al plasma y lograr así que la potencia reflejada por el sistema hacia la fuente de radiofrecuencia sea mínima. Mediante la variación manual de la capacidad de dos de dichos condensadores, logramos que no exista potencia reflejada, optimizando el proceso.

Línea de gases y sistema de vacío

Los gases utilizados en el sistema han sido argón e hidrógeno de ultra alta pureza (6x en el caso el argón y 5x en el caso del hidrógeno). El hidrógeno actúa como precursor, de modo que se va incorporando a la lámina que queremos depositar. El argón, por el contrario al ser inerte, no reacciona con los átomos del blanco, y su función es la de pulverizar el blanco al ionizarse. Todas las tuberías de conducción de los gases son de acero. En cada una de las líneas de gas se ha incluido un controlador de flujo másico para controlar el caudal de cada uno de los gases. En el caso de la línea de argón, antes de su controlador de flujo se han dispuesto dos filtros: uno pasivo para atrapar las moléculas de agua, y otro activo para reducir la concentración de nitrógeno. A la salida de los controladores de flujo, las líneas de gases se unen entre sí y se introducen en la cámara de proceso. Una tercera línea de argón de venteo fue instalada con el objeto de ventear la cámara antes de abrirla a la atmósfera e igualar la presión interior con la exterior. El sistema de vacío es de la marca Pfeiffer y consiste en una bomba turbo molecular apoyada por una bomba rotatoria. Con este sistema hemos alcanzado una presión mínima dentro de la cámara de trabajo de $7 \cdot 10^{-8}$ mbar. El sistema de vacío consta de un medidor de presión y de una guillotina con la que se controla el caudal de gas que se extrae de la cámara. Con este sistema, mediante la introducción y extracción constante de los gases, se alcanza un estado estacionario en el cual se desarrolla el proceso.

Porta-sustratos y sistema de control de temperatura

El porta-sustratos en donde se sitúa la muestra en la cual queremos crecer la lámina nos permite subir la temperatura hasta 800 °C. Mediante un controlador PID

(*proportional integrative derivative*) y un relé que permite/impide el paso de corriente podemos controlar la temperatura de proceso con una precisión de ± 1 °C.

Sistema de diagnosis óptica

El plasma puede ser observado desde el exterior mediante una ventana de cuarzo. En un primer montaje la ventana montada fue de vidrio, sin embargo eso fue un problema al monitorizar los procesos. El vidrio no deja pasar la radiación emitida por el plasma por debajo de 300 nm y, en cambio, el alto *gap* del cuarzo (por encima de 6 eV de *gap* dependiendo de la calidad del mismo) nos permitía controlar esa zona del espectro. El control del plasma lo hemos realizado mediante la técnica de diagnosis óptica OES (*optical emission spectroscopy*). Esta técnica de caracterización *in situ* está basada en el análisis del espectro de emisión de los plasmas. Los iones presentes en el plasma emiten radiación en un amplio rango de longitudes de onda. Esa emisión es recogida mediante unas lentes y canalizada por fibra óptica hacia una red de difracción en donde obtenemos el espectro de dicha emisión. Mediante el análisis de ese espectro logramos identificar los iones atómicos o moleculares que están emitiendo la radiación [4, 5], y por lo tanto presentes en el plasma. En la figura 3.3 se puede observar un espectro típico obtenido mediante diagnosis óptica. Cada uno de los picos de emisión corresponde a un átomo o a una molécula en concreto.

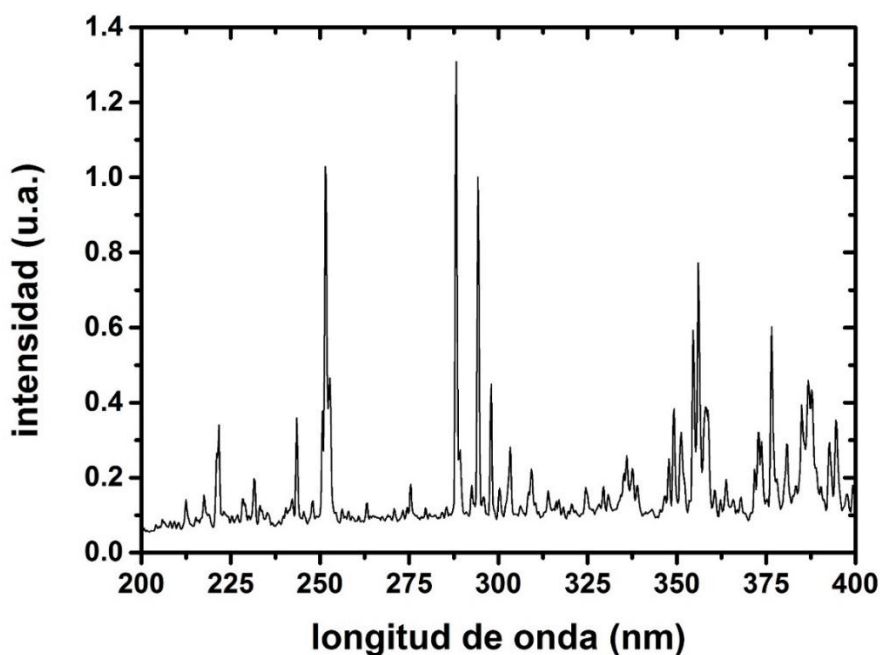


Figura 3.3 Espectro de emisión de un plasma de argón sobre blanco de silicio, en el rango de 200-400 nm obtenido con el sistema de diagnosis óptica.

Es conocido que los plasmas de alta presión son un entorno propicio para la formación de partículas no deseadas y por lo tanto un sistema de diagnóstico óptica es muy recomendable [6]. El sistema utilizado en esta tesis consta de 4 espectrofotómetros “Blue-wave” del fabricante StellarNet. Cada uno de ellos cubre un rango de 200 nm, y logramos cubrir el espectro emitido por el plasma desde 200 nm hasta 1000 nm. La principal ventaja de este sistema es que la información sobre el espectro la obtenemos de manera instantánea, de modo que conocemos en todo momento si las especies que están emitiendo son las que queremos depositar o si son contaminantes. Esta herramienta ha sido muy útil sobre todo a la hora de saber cuándo estaba el blanco acondicionado.

El sistema de diagnóstico ha resultado de gran utilidad para determinar cuando el plasma reunía las condiciones necesarias para iniciar el depósito, lo que se ha denominado como acondicionamiento. El proceso de acondicionamiento consiste en iniciar el plasma con la muestra tapada e ir observándolo con el sistema de diagnóstico óptica. Lo que se observa son: elementos esperados como argón y silicio, y también se observan especies como agua o nitrógeno. Estas últimas, tienen su origen en el blanco de silicio, sobre el cual se depositan durante las exposiciones al aire al cambiar la muestra. Al principio de cada proceso, se observan picos asociados con esos contaminantes que van desapareciendo con el tiempo del espectro y por lo tanto del plasma. Cuando esos picos desaparecen decimos que el plasma está acondicionado, y procedemos a destapar la muestra y comenzar así el proceso de plasma.

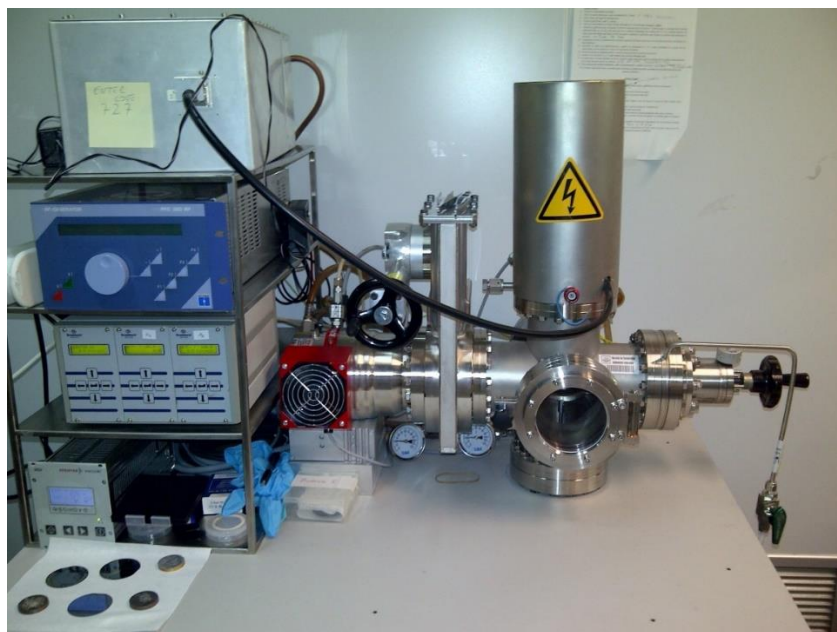


Figura 3.4 Fotografía del sistema de pulverización catódica montado

3.1.2 Acondicionamiento del plasma

Como se ha indicado, cada uno de los procesos de plasma realizados fue monitorizado por un sistema de diagnóstico óptica para observar las especies presentes en el plasma. Los procesos de depósito se dividen en tres partes: acondicionamiento del blanco, depósito y apagado. Solo durante el depósito el obturador está abierto, permitiendo que se deposite material en el sustrato. En los otros dos estados, el obturador estaba tapando la muestra. La etapa de apagado consiste en bajar lentamente la potencia y así evitar un choque térmico que despegue el blanco del cátodo. En este proceso, el plasma se va apagando lentamente, y cubrimos el sustrato con el obturador para impedir depositar material a un ritmo diferente al deseado. Por eso no es importante realizar diagnóstico óptica en este punto. Sin embargo, durante el acondicionamiento es de vital importancia. En este paso, el análisis del plasma es el que marca cuándo se puede iniciar el proceso, ya que mediante la monitorización podemos determinar cuándo han desaparecido ciertas especies contaminantes.

En la figura 3.5 podemos observar un espectro típico de un plasma con contaminación (negro), y otro espectro de un plasma ya acondicionado (rojo) entre 200-400 nm. A partir de 400 nm, los picos de emisión del argón son muy fuertes y se hace imposible diferenciar otras especies. Además, en esta parte del espectro hay información suficiente para nuestro propósito. Es evidente que en el espectro con contaminación nos encontramos con bandas relacionadas a moléculas que no han sido introducidas de manera voluntaria (nitrógeno y oxígeno principalmente), y que básicamente son especies presentes en la atmósfera. La presencia de estas bandas durante el acondicionamiento es bastante usual, teniendo en cuenta que cada vez que cambiamos de muestra el sistema se abre al aire y el blanco y las paredes de la cámara pueden oxidarse o absorber ciertos componentes del aire. Por ese motivo, las primeras capas pulverizadas del blanco pueden tener elementos indeseables que no deben depositarse sobre la muestra. En la tabla III.1 se han incluido las principales especies que han sido identificadas en los diferentes procesos de HPS.

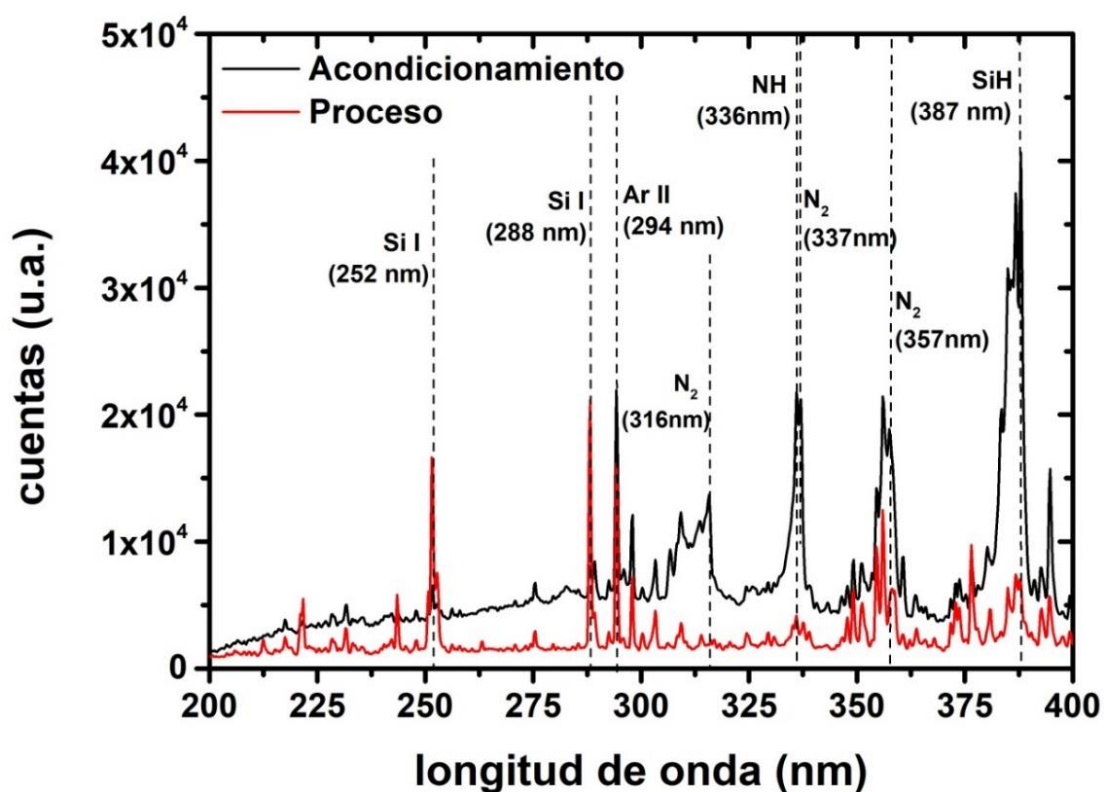


Figura 3.5 Diagn sica  ptica de 200-400 nm, de un plasma en atmósfera de Ar en el sistema HPS. En negro observamos un espectro durante el acondicionamiento del blanco y en rojo durante el proceso de depósito.

λ (nm)	Especie	Ref.	λ (nm)	Especie	Ref.
252	Si I	[4, 5, 7]	336	NH	[4]
288	Si I	[4, 5, 7]	337	N ₂	[4, 7]
294	Ar II	[5]	356	Ar II	[4, 5]
306	OH	[4]	357	N ₂	[4]
316	N ₂	[4, 7]	386-387	doblete SiH	[4, 7]

Tabla III.1 Diferentes especies observadas en la diagn sica óptica y su posición.

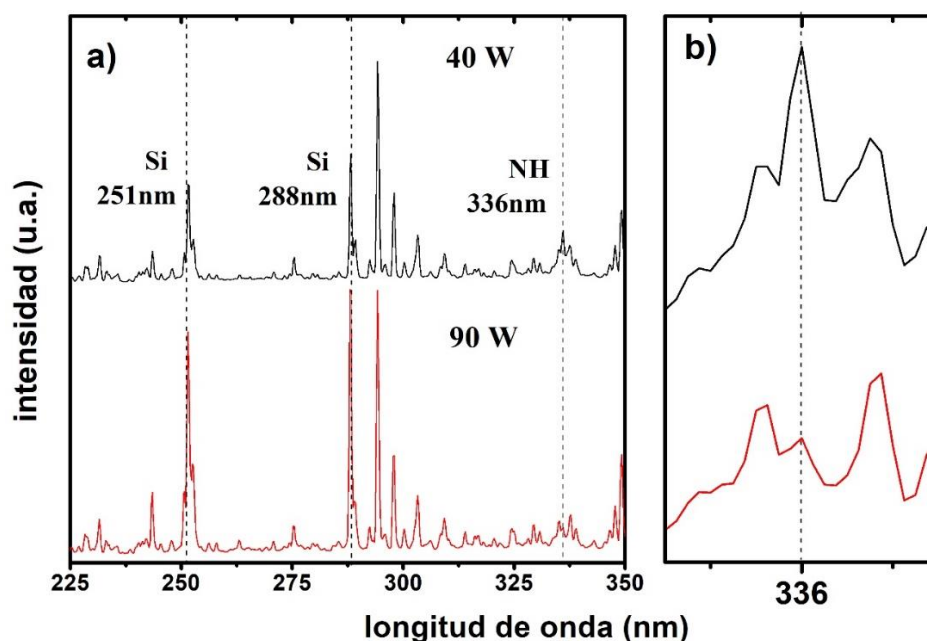


Figura 3.6 a) OES de un plasma de argón a dos potencias diferentes. b) zoom de la región del pico de 336 nm. En ambos casos se ha desplazado verticalmente el espectro de 40 W por claridad.

Una de las posibles causas de un valor alto de contaminantes es la baja tasa de extracción de átomos de silicio del blanco. Por ese motivo, en la figura 3.6 se presenta el espectro de un plasma de argón a 1 mbar de presión a dos valores distintos de potencia de radiofrecuencia (*RF*): 40 W y a 90 W. Es esperable que, a más potencia, la extracción de silicio sea mayor. Aunque la línea más intensa es la de argón de 294 nm, la información más importante se obtiene de las líneas de 251 nm y 288 nm que pertenecen a las emisiones de silicio, y del conjunto de picos alrededor de 336 nm, que más adelante se comentará a que líneas pertenecen. Para mayor claridad, presentamos este grupo en la figura 3.6 b). Debemos tener en cuenta que la intensidad observada en los espectros de diagnosis óptica depende de la intensidad de emisión de cada elemento o molécula, además de su concentración en el gas. Por lo tanto, la intensidad de cada banda en estos espectros solo se puede comparar con la intensidad de la misma banda en otro espectro de referencia. La línea de emisión a 336 nm es la línea $A^3\Pi - X^3\Sigma^-$ de NH [4]. Este pico depende mucho de las condiciones de vacío y también del blanco y del procedimiento de limpieza de la cámara. En los procesos, observamos cómo a medida que pasa el tiempo disminuye la intensidad de la línea de NH hasta un límite en el cual es prácticamente inapreciable. La relación entre las intensidades de las líneas Si y NH aumenta a medida que la potencia de *RF* aumenta de 40 a 90 W, lo que podría ser un indicativo de una mayor

pureza de la lámina depositada. De hecho, a 90 W las líneas de emisión de silicio son las más intensas en los espectros. No obstante, es remarcable la presencia de N en la cámara, considerando la ausencia de fuentes de N y la calidad del vacío previo al proceso ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar).

3.1.3 Caracterización estructural y composicional

No obstante, la importancia de la presencia de estos contaminantes en el plasma se debe valorar en la incorporación o no en la muestra depositada. Como herramienta de rápido y efectivo análisis de composición se ha utilizado la técnica FTIR, que nos dará información de qué átomos están presentes en la lámina y de cómo están enlazados entre sí. En la figura 3.7 observamos el espectro de FTIR de una muestra depositada en atmósfera de Ar (20 sccm) a 60 W y 1 mbar de presión. En la figura se puede apreciar una gran banda de absorción en 840 cm^{-1} que domina la región de menor número de onda. Esa banda es ocasionada por el modo *stretching* del Si-N [8], y como se puede ver, es la banda más importante en el espectro. También están bastante bien definidos los modos *stretching* del Si-H (2000 cm^{-1}) [9] y del Si-H₂ (2090 cm^{-1}) [10]. Estas bandas se solapan formando una única que incluye a las otras dos. Finalmente, también en ese espectro, se puede observar la banda del modo de vibración *wagging* del Si-H en 647 cm^{-1} [9].

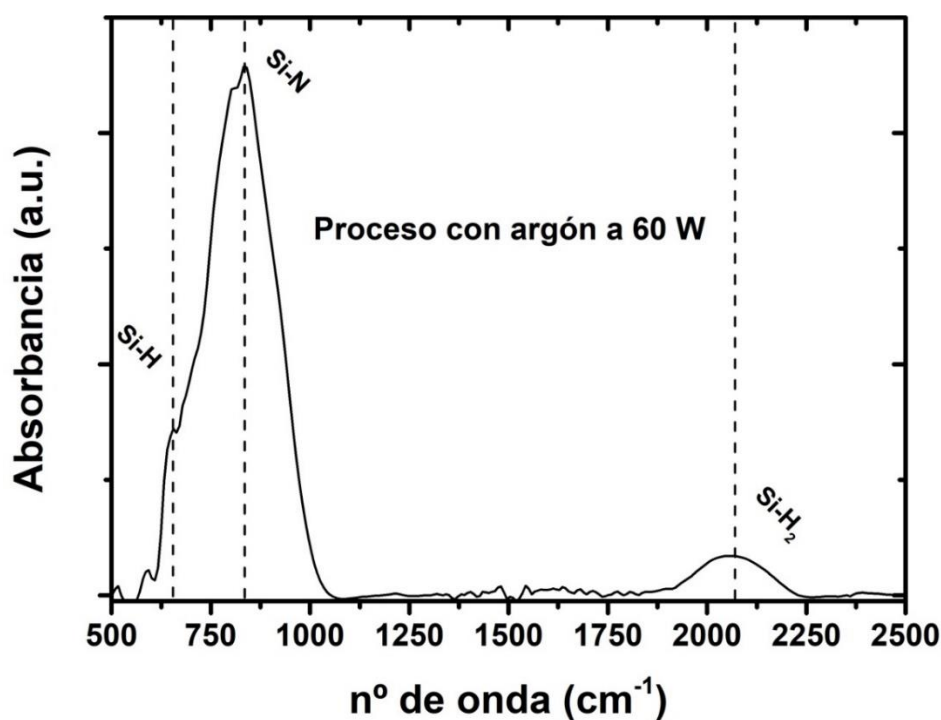


Figura 3.7 Espectro FTIR de una muestra depositada en atmósfera de Ar a 1 mbar de presión.

La principal evidencia que nos encontramos es la incorporación de nitrógeno y de hidrógeno en la lámina, aun cuando no se han introducido de manera intencionada. Ya hemos visto en la diagnosis óptica (figura 3.5) que esas dos especies aparecen en el plasma de manera no intencionada. En el caso del hidrógeno su presencia puede ser favorable para la buena pasivación de los enlaces no saturados de silicio amorfo. En cambio, el nitrógeno, puede cambiar las propiedades de la lámina y su incorporación a la misma es perjudicial.

El motivo de la presencia del N y el H, al no tener una fuente intencionada, debe ser algún tipo de contaminación. Con el objetivo de promover enlaces Si-H en detrimento de enlaces Si-N, se introdujo H previamente al proceso. La presencia de hidrógeno durante el depósito ha demostrado ser muy beneficioso para mejorar las propiedades eléctricas en algunos materiales incluido el silicio [11-13]. Con este procedimiento se pretende aumentar notablemente la presencia de H frente al N. Lo que se hizo fue introducir de manera sistemática hidrógeno de alta pureza (99.999%) en la cámara durante 15 minutos, a una presión de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar, sin encender el plasma. Después de hacer este proceso, se cerraba la línea de hidrógeno y se iniciaba el proceso de depósito solo con Ar a 1 mbar de presión. El resultado de aplicar este método fue muy positivo ya que el silicio pulverizado comenzó a enlazarse más con el hidrógeno tal y como muestra el espectro de la figura 3.8. En la figura, se presentan dos muestras depositadas a 60 W y con una presión de 1 mbar. Hay que tener en cuenta que las dos curvas que se presentan en esta gráfica se han dividido entre el valor más alto de cada una de ellas, es decir, al pico de mayor intensidad (valor 1 en la gráfica). Por ese motivo solo debemos referenciar la altura de las bandas de absorción entre bandas dentro de la misma curva, y no podemos sacar conclusiones sobre composiciones absolutas. En la figura se observa claramente como los enlaces Si-H aumentan en la muestra fabricada con baño de hidrógeno. Mientras que en la muestra sin baño el modo *stretching* del Si-N a 840 cm^{-1} domina, en la muestra con baño, aunque siga presente, nos encontramos con que los modos del Si-H se hacen muy notables. Además, aparece el modo Si-H₂ *scissors* en 890 cm^{-1} que forma doblete con el Si-H₂ *bending* de 840 cm^{-1} [14]. Las bandas de $2000\text{-}2090 \text{ cm}^{-1}$ relacionadas con enlaces Si-H y Si-H₂ están presentes en los dos casos, pero observamos que en el caso con baño de hidrógeno la banda de 2090 cm^{-1} predomina claramente sobre la de 2000 cm^{-1} , que tan solo se aprecia como un pequeño hombro. Esto indica que se están formando enlaces Si-H₂ aislados en nuestra muestra [10].

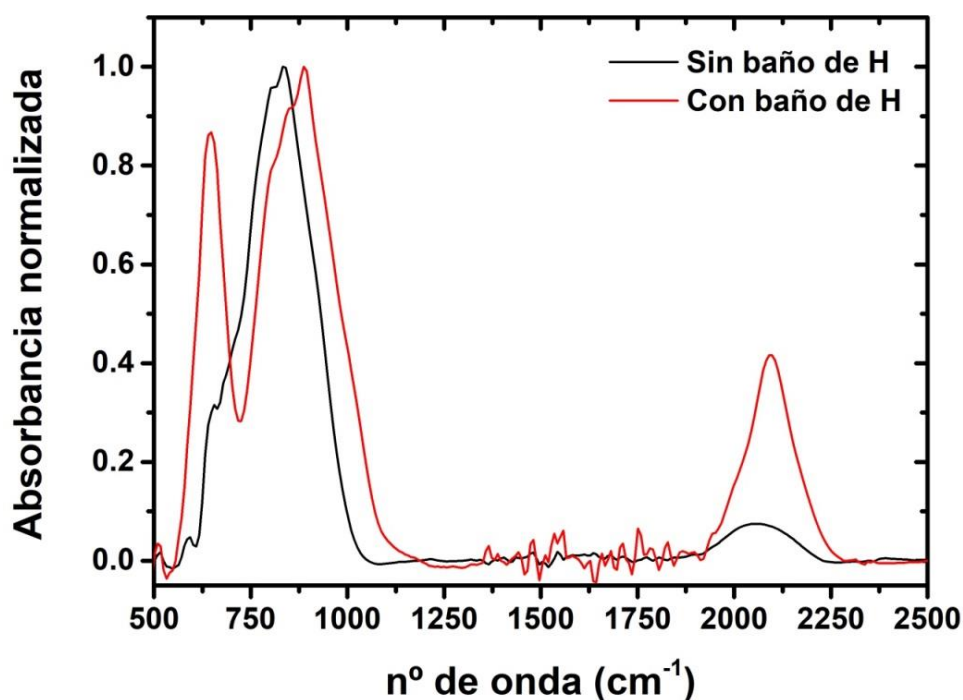


Figura 3.8 Espectro FTIR de dos muestras fabricadas con baño de hidrógeno (rojo) y sin él (negro)

El análisis mediante FTIR es extremadamente rápido, fácil de realizar y económico. La información que aporta es muy relevante sobre todo teniendo en cuenta que pocas horas después de fabricar la muestra teníamos la información del análisis. Este procedimiento nos ha permitido tomar decisiones diarias sobre el proceso siguiente de fabricación. Sin embargo, tiene sus limitaciones, principalmente que no podemos obtener concentraciones atómicas en las muestras depositadas. Para determinar la cantidad absoluta de contaminantes presentes en la muestra, se realizó un análisis de composición mediante RBS (concentración de silicio), ERDA (para la concentración de H) y NRA (para la concentración de N, O y C). Mediante estas técnicas obtenemos la concentración atómica por unidad de área de los elementos enunciados. En la figura 3.9 podemos observar las concentraciones relativas de Si, H, O y N en las láminas, en función de la potencia de RF del sistema de pulverización catódica. A todas las muestras de la figura se realizó el baño de hidrógeno previo al proceso. Se observa claramente que para las láminas depositadas a 40 W se ha incorporado un 30% de N en la muestra, mientras que en la muestra depositada a 90 W solo se ha incorporado un 3%. Este resultado está en línea con la espectroscopía óptica presentada en la figura 3.6, en donde observábamos que a medida que aumentaba la potencia, aumentaba la cantidad de silicio en plasma, y disminuía la de N.

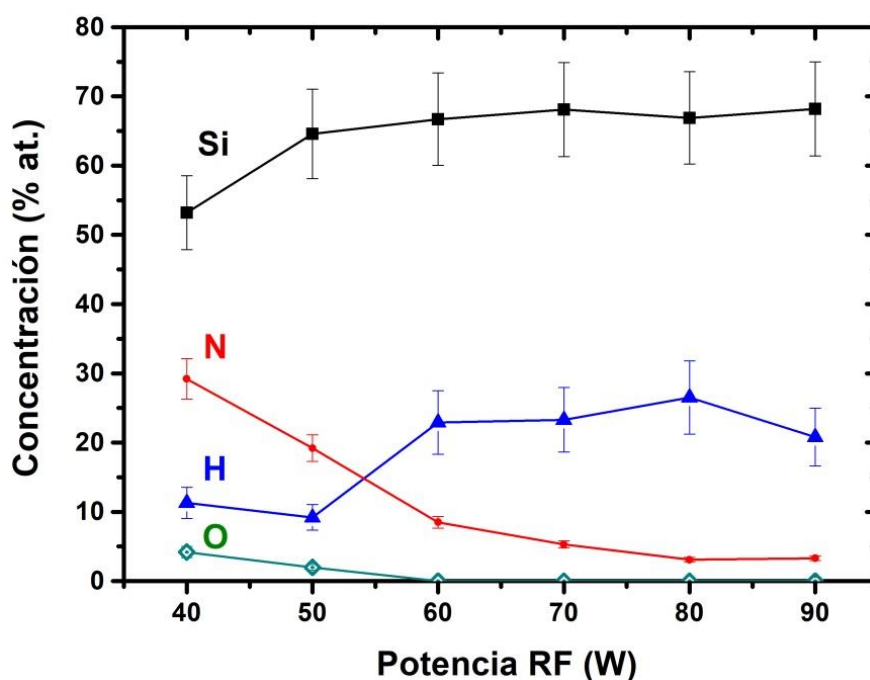


Figura 3.9 Concentración de O (verde), H (Azul), N (rojo) y Si (negro) en las láminas, en función de la potencia aplicada en el proceso de pulverización.

Podemos concluir que, para potencias superiores a 60 W, la incorporación de N en la película es inferior al 5% y obtenemos láminas de a-Si: H con una mayor pureza. La figura 3.9 también sugiere un comportamiento competitivo entre el N y H para enlazarse con el Si. A altas potencias, el hidrógeno consigue enlazarse más eficientemente con los átomos de silicio y como resultado se obtiene una alta concentración de hidrógeno en las películas. Es notable que, incluso sin suministrar hidrógeno a la atmósfera de plasma (solo el baño previo al depósito), se incorpora a la lámina una concentración del 25%. En la misma figura, podemos observar que la concentración de Si e H para las láminas depositadas a potencias por encima de 60 W permanece casi constante. El mismo comportamiento se observa para las concentraciones de O y N cuando se pulveriza por encima de 80 W, siendo la concentración de ambos elementos bastante baja.

Comprender el origen del O y del N es crucial para lograr eliminarlos. En primer lugar, se descarta una fuga de aire en el sistema ya que la presión previa al proceso ha sido siempre muy baja ($5 \cdot 10^{-7}$ mbar). Para ver su origen, se ha calculado la tasa de incorporación atómica de Si, N, H y O por unidad de área. Es decir, la cantidad de cada uno de esos elementos que se incorpora a nuestra muestra por unidad de área y por unidad de tiempo durante el proceso. Para ello hemos dividido directamente las concentraciones atómicas (por unidad de área) obtenidas de las medidas de composición, entre el tiempo

de depósito. Obviamente estamos suponiendo una incorporación constante en el tiempo durante el proceso. En la figura 3.10 mostramos el flujo atómico de Si, H y N en función de la potencia de radiofrecuencia para las mismas seis muestras presentadas en la figura 3.9. En esta figura no se representa el flujo de oxígeno ya que es muy inferior a los demás. De hecho, la velocidad máxima para el O, que tiene lugar para la muestra depositada a 40 W, es de $Z_{O40W} = 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Es importante tener en cuenta en esta gráfica que el punto de 60 W está fabricado a una distancia blanco-sustrato mayor.

Las medidas de composición se idearon con el objetivo de conocer la concentración de impurezas en nuestra muestra en función de la potencia (figura 3.9). La distancia blanco-muestra no afecta a este resultado y por ese motivo se mandó analizar una muestra fabricada a una distancia diferente (en ese momento no existía la posibilidad de tener esa muestra). Sin embargo, para la tasa de incorporación sí afecta, ya que sus unidades son por unidad de tiempo (s^{-1}). Es por este motivo por el cual el punto tomado a 60 W se desplaza notablemente de la tendencia. No obstante, como veremos a continuación, se pueden sacar conclusiones importantes.

En la figura 3.10 Observamos que la tasa de incorporación de Si aumenta linealmente al aumentar la potencia, de $Z_{Si40W} = 3.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ a $Z_{Si90W} = 5.1 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Este resultado es consistente con el aumento en la intensidad de las líneas de emisión de Si observadas por OES (figura 3.6) y por lo tanto es consecuencia de una mayor eficiencia en la extracción de Si del blanco al aumentar la potencia aplicada. Sin embargo, la tasa de incorporación de N permanece prácticamente constante en torno a $Z_N = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, y no muestra ninguna dependencia con la potencia.

Dado que la incorporación de N no varía al aumentar la potencia del proceso y la de silicio sí lo hace, concluimos que el N no puede provenir de la pulverización del blanco. De tener su origen en el blanco la tendencia debería ser la misma que la del silicio. En cambio, para el H, observamos también una tendencia creciente con la potencia, aunque de pendiente menor que la del silicio. Del ajuste lineal (no se ha incluido el punto de 60 W en el cálculo) obtenemos que la pendiente para el silicio es 0.095 y para el H de 0.03. Esto quiere decir que se incorpora tres veces más silicio que hidrógeno en las láminas, y además esta proporción no depende de la potencia de depósito. Este resultado se puede comparar con el de la figura 3.9, en el que para las muestras fabricadas a 70-80-90 W, vemos que tenemos 3 veces más Si que H.

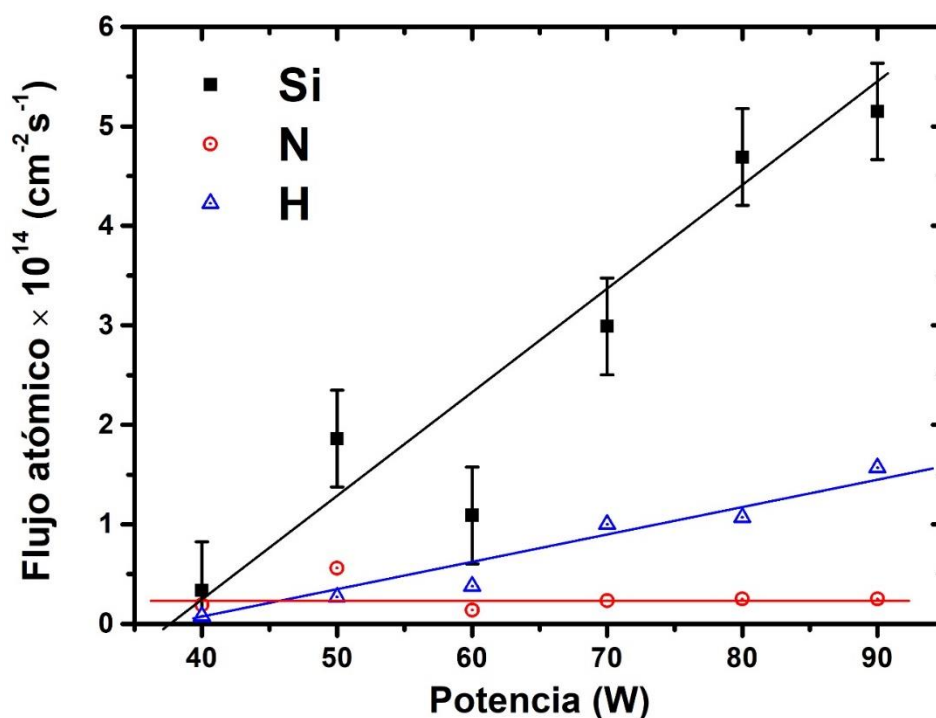


Figura 3.10 Tasa a la cual se incorpora el Si (negro) y el N (rojo) en la muestra en función de la potencia del proceso.

Para profundizar en cómo se enlaza el nitrógeno en las muestras, se presenta en la figura 3.11 el espectro de FTIR de 6 muestras a diferentes potencias de depósito. El comportamiento de todas estas bandas es totalmente coherente con los resultados de composición y los espectros obtenidos mediante OES. A medida que aumenta la potencia, la incorporación de N en las películas disminuye, como lo demuestra el descenso en la banda del Si-N *stretching*, que alcanza su límite inferior a 80 - 90 W. Por otro lado, las bandas relacionadas con los enlaces Si-H aumentan claramente con la potencia hasta llegar a 60 W. A partir de ese valor las bandas permanecen prácticamente constantes. De acuerdo con estos resultados, el H no parece provenir de impurezas NH, porque las bandas Si-H y Si-N muestran tendencias competitivas. Además, no se han observado bandas relacionadas con enlaces N-H.

Recapitulando, la dependencia en la composición de las láminas con la potencia incidente se explica por el aumento en la extracción de Si del blanco. Como resultado, obtenemos una mayor tasa de incorporación de Si en las láminas y, por tanto, obtenemos un contenido residual de N a altas potencias. Esta tendencia competitiva se detiene en 80 W, en donde la relación Si-H / Si-N permanece constante.

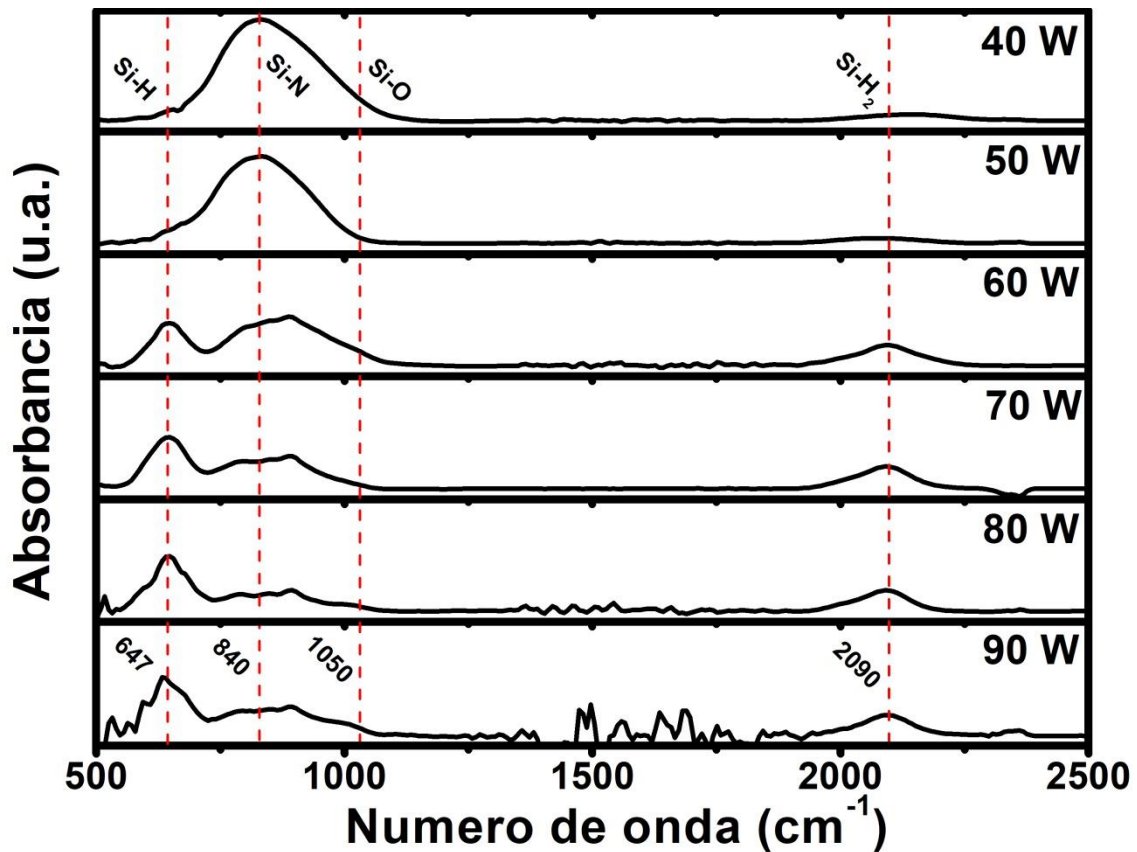


Figura 3.11 Espectros FTIR normalizados al grosor de las muestras, depositadas a 1 mbar y para diferentes potencias RF.

Para entender de dónde vienen esos contaminantes debemos tener en cuenta dos puntos principales. Por un lado, la tasa de extracción de átomos del blanco es menor para un sistema HPS que para un sistema magnetrón convencional [15]. Por otro lado, como el sistema HPS funciona a una presión tres órdenes de magnitud mayor, la cantidad de átomos de gas en la cámara durante el proceso tendrá la misma relación. En consecuencia, para Ar de la misma pureza, los gases contaminantes residuales durante un proceso HPS también serán tres órdenes de magnitud mayores. Es decir, tenemos tres veces más átomos de nitrógeno en la cámara y además la extracción de átomos de silicio del blanco es inferior. Esta competencia entre la tasa de extracción de Si del blanco y la cantidad de N en la cámara es la que definirá la viabilidad del proceso.

Para respaldar esta hipótesis, vamos a calcular la cantidad de partículas de N que llegan al sustrato por segundo y por unidad de área, que se define como tasa de impacto. Es importante tener en cuenta que este parámetro es distinto a lo que hemos definido como flujo atómico en párrafos anteriores. El flujo atómico se obtiene a partir de medidas de composición de la lámina, y es la tasa real de N que se incorpora en la muestra. Sin

embargo, la tasa de impacto debe ser superior al flujo atómico ya que no todo el N que impacta sobre la muestra se incorpora en la misma. Este valor solo depende de la presión de la cámara (P), la temperatura (T) y del peso molecular (W_m), tal y como se observa en la siguiente expresión [16]:

$$z = \frac{n \cdot \bar{v}}{4} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III.1})$$

En donde n es la densidad de moléculas en un gas y \bar{v} la velocidad media de los elementos en el gas:

$$n = \frac{P}{kT} \quad \bar{v} = \sqrt{\left(\frac{8kT}{\pi m}\right)} \quad (\text{III.2})$$

Finalmente, la ecuación (III.1) se puede escribir como:

$$z = \sqrt{\left(\frac{N_A}{2\pi k}\right)} \cdot \frac{P}{\sqrt{W_m T}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

En la ecuación (3.2), W_m es el peso molecular (0.028 kg/mol en el caso del N_2), N_A es la constante de Avogadro, k la constante de Boltzmann, P es la presión parcial de nitrógeno ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa), y T es la temperatura del gas cerca de la muestra (400 °C). La presión parcial de nitrógeno se ha calculado suponiendo que a 1 mbar de presión de Ar puro 99.9999%, si todas las impurezas de la botella de Ar son N_2 , tendremos 10^{-6} mbar de nitrógeno, ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa). De la ecuación (III.2) obtenemos una tasa de impacto para el nitrógeno de $z = 2.5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Si ahora dividimos el flujo atómico (calculado en la Figura 3.10) entre esta tasa de impacto, obtenemos un coeficiente de adherencia. Es decir, del nitrógeno que llega al sustrato, cuánto se incorpora a la lámina depositada. Se obtiene para N un valor de aproximadamente el 10%. En estos cálculos hay que tener en cuenta que nos hemos puesto en el caso más desfavorable, en el que todas las impurezas son nitrógeno. Si realizamos este mismo cálculo para el O obtenemos una tasa de impacto $z = 2.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y un coeficiente de adherencia del 1.3%.

En conclusión, para obtener láminas de a-Si: H de buena calidad, estamos limitados por la pureza del gas de proceso. En el caso de Ar de pureza 99.9999% (muy alta pureza) es recomendable trabajar a presiones inferiores a 1 mbar, tal y como se extrae de la ecuación (III.3).

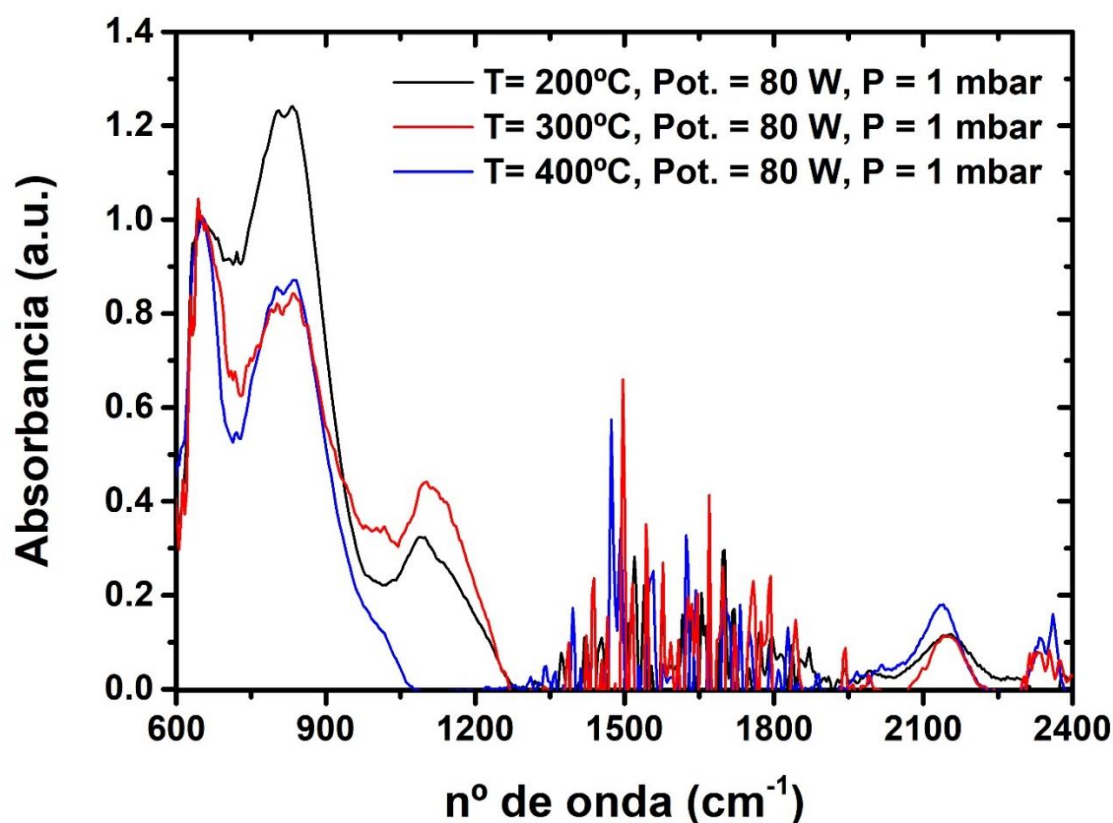


Figura 3.12 Espectro FTIR de tres muestras depositadas a diferentes temperaturas. Observamos como al aumentar la temperatura los enlaces Si-N disminuyen.

Para reducir la tasa de impacto de impurezas, podemos aumentar la temperatura del proceso y/o disminuir la presión de depósito. Para apreciar cómo afecta la temperatura en la incorporación de contaminantes y por lo tanto en la pureza de la lámina, en la figura 3.12 se presentan los espectros FTIR de muestras depositadas a diferentes temperaturas. Los espectros presentados están todos normalizados al pico de 647 cm^{-1} del enlace Si-H *wagging* en 647 cm^{-1} para poder compararlos entre sí. De hecho, en esta gráfica solo se debe tener en cuenta las alturas relativas entre bandas de absorción, no alturas absolutas. Se puede observar que al subir la temperatura desde 200 °C hasta 300 °C existe una disminución de la banda del Si-N *stretching* de 840 cm^{-1} , que permanece estable entre 300 y 400 °C . Además, en los espectros de 200 y 300 °C , aparece la banda del Si-O en 1050 cm^{-1} , mientras que no aparece en el depósito realizado a 400 °C . Este análisis indica que al aumentar la temperatura obtenemos una lámina con menos incorporación de N y O, tal y como indica la ecuación (III.3). Si revisamos la ecuación (III.3), vemos que la temperatura está en el denominador elevada a $\frac{1}{2}$, mientras que la presión está en el numerador y por lo tanto su variación debe ser la que más afecta a la tasa de impacto z .

En la figura 3.13 mostramos los espectros FTIR de dos muestras depositadas a 400 °C, 110 W y dos presiones diferentes: $8.6 \cdot 10^{-2}$ mbar y $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar. Es inmediato observar que la muestra depositada a menor presión no exhibe ninguna banda de absorción relacionada con N (840 cm^{-1}) u O (1050 cm^{-1}) [17], confirmando así la discusión previa. Disminuyendo la presión de depósito se evita sustancialmente el problema de contaminación analizado, no solo porque al bajar la presión tenemos menos átomos contaminantes, sino que además la velocidad de depósito aumenta considerablemente (17 nm/min para la muestra fabricada a menor presión).

Para la muestra depositada a $8.6 \cdot 10^{-2}$ mbar, se observa la banda de absorción del Si-O ubicada en $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$, ya que no queda enmascarada por la banda del Si-N a 840 cm^{-1} , que no aparece en ninguno de los dos espectros. En relación con los enlaces entre el silicio y el hidrógeno, podemos observar claramente el modo *stretching* del Si-H a 2000 cm^{-1} . En los espectros obtenidos a mayor presión este modo no era visible ya que la banda de 2090 cm^{-1} del modo *stretching* del Si-H₂ dominaba el espectro. Este modo a 2000 cm^{-1} está relacionado con una mejor pasivación de las obleas de Si, ya que un predominio de enlaces Si-H₂ *stretching* está relacionado con una mayor densidad de micro-huecos y defectos [18].

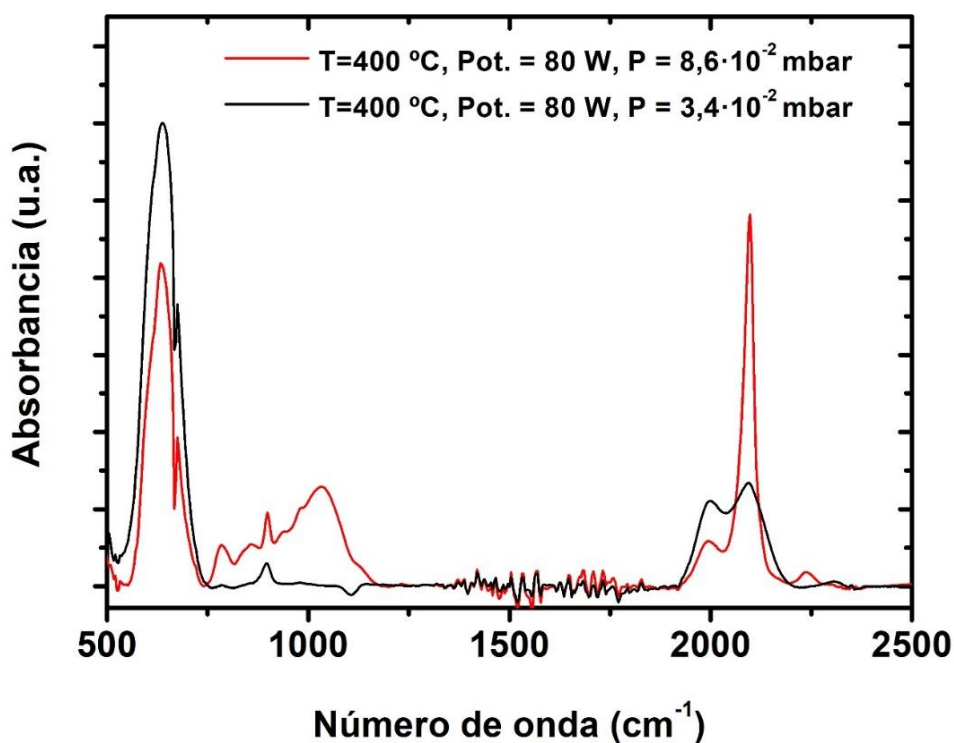


Figura 3.13 Espectros de absorbancia FTIR para dos presiones de depósito diferentes.

3.1.4 Caracterización óptica y eléctrica

En paralelo a los depósitos sobre obleas de silicio se hicieron depósitos sobre sustratos de cuarzo (G.E. 124) también mediante pulverización catódica. Estos depósitos se realizaron para hacer una caracterización óptica de las muestras. Mediante medidas de transmisión y reflexión hemos obtenido el *gap* del material, el índice de refracción, el coeficiente de absorción y el espesor de la muestra. En la figura 3.14 se pueden ver los espectros de transmitancia y reflectancia de una muestra depositada a $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar, 110 W y 400°C. Se observan claramente los máximos y los mínimos debidos a las reflexiones múltiples en la intercara [19]. Además, si sumamos la transmitancia y la reflectancia en el rango de longitudes de onda superiores a 800 nm, obtenemos un valor prácticamente constante de 1 ± 0.1 . El error del 10%, está básicamente ocasionado por desajustes en los máximos y los mínimos de cada curva, que a su vez están causados por pequeñas rugosidades en la superficie. En cualquier caso, este resultado valida la suposición que en cierto rango la absorción es prácticamente nula, lo cual es necesario para aplicar este método [19]. El análisis de estos resultados se realizó mediante la herramienta GRAFO, que fue programada por el profesor Gandía de la división de energías renovables del CIEMAT. Esta herramienta soluciona las ecuaciones de transmitancia y reflectancia mediante diferentes métodos y aproximaciones. En esta tesis se ha empleado el método propuesto por Hernández –Rojas et al. [20] para resolver dichas ecuaciones mediante un algoritmo basado en los métodos propuestos en las referencias [19, 21, 22].

En la figura 3.15 se presenta la raíz del coeficiente de absorción multiplicada por la energía $h\nu$ en función de la energía del fotón ($h\nu$), de una muestra depositada a una presión de $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar y una temperatura de 400°C (esta muestra no presenta enlaces de nitrógeno tal y como se ha mostrado en el apartado 3.1.2). En la misma figura se puede observar el ajuste tipo Tauc utilizado para obtener el *gap* del silicio amorfo (eq. II.1) [23]. Como se puede observar, el valor obtenido del *gap* es $E_g=1.73$ eV que es el esperado para silicio amorfo hidrogenado de alta calidad [24-26]. Si realizamos el mismo cálculo para una lámina depositada a 1 mbar (alta presión) y T ambiente se obtiene un valor de $E_g=2.15$ eV [27], que está relacionado con silicio amorfo hidrogenado con alto contenido de nitrógeno [25, 28]. Estos valores de *gap* obtenidos son coherentes con el análisis composicional anteriormente descrito.

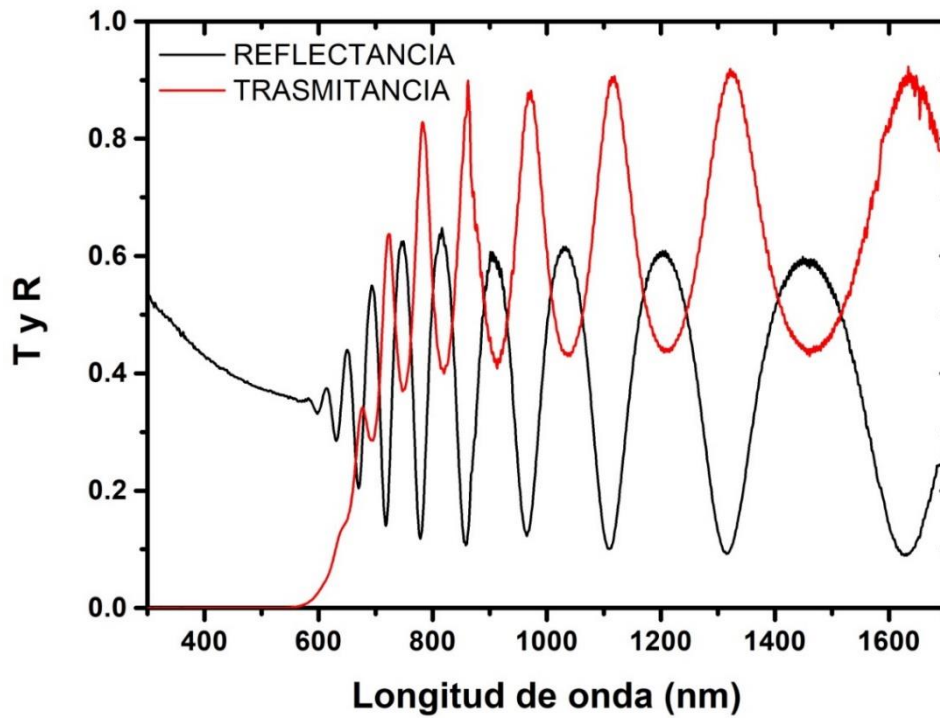


Figura 3.14 Espectro de transmitancia y reflectancia (medidas en la configuración especular) de una muestra depositada sobre cuarzo.

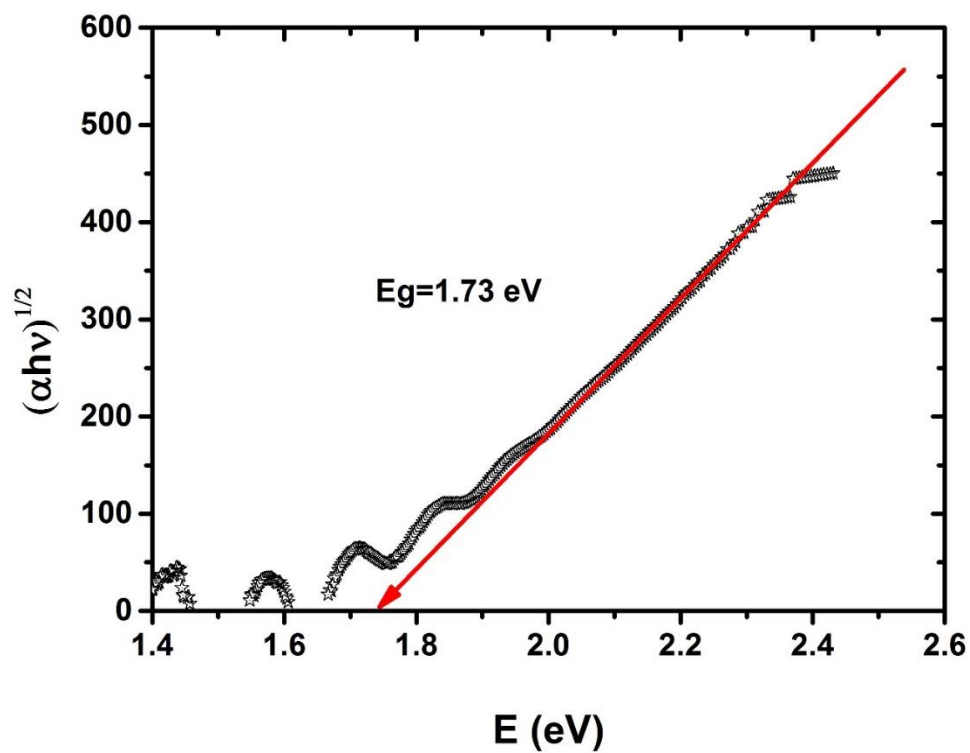


Figura 3.15 Ajuste tipo Tauc utilizado para obtener el gap del silicio amorfo. El ajuste de la figura corresponde a una muestra de silicio amorfo depositado a una presión de $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar y una temperatura de 400°C .

Podemos afirmar por lo tanto que tenemos un silicio amorfo hidrogenado con propiedades ópticas y composicionales similares a las publicaciones [14, 24, 25]. Sin embargo, las propiedades eléctricas obtenidas no son las esperadas. En medidas de resistividad por el método de cuatro puntas alineadas no se logró medir nada, es decir la resistividad de la muestra es tan elevada que no permite introducir corriente, lo cual es incoherente con el valor esperado de dopado. Dado que el blanco del sistema de pulverización catódica es silicio cristalino dopado de resistividad menor de $0.005 \Omega\text{cm}$, es esperable que la lámina de silicio amorfo hidrogenado depositada tenga un valor similar de resistencia. El mismo resultado se obtuvo al intentar medir mediante la técnica de van der Pauw. No se logró introducir corriente a través de la muestra aplicando 200 V entre los contactos, que es el valor máximo del equipo (Keithley 4200). Este resultado puede estar relacionado con enlaces no saturados en el silicio amorfo que generan centros de recombinación en el material [29], con la no activación de los dopantes (boro del blanco) o la no incorporación de los mismos a la lámina depositada [30, 31].

Para intentar saturar esos enlaces colgantes de silicio y activar los dopantes se realizaron diferentes tratamientos térmicos al material. Se depositaron varias muestras sobre cuarzo bajo las mismas condiciones de depósito: presión $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar, temperatura 400 °C, potencia RF 100 W y tiempo 60 minutos. Con un tiempo tan largo se logra una lámina lo suficientemente gruesa y por tanto se logran suficientes máximos y mínimos para realizar el análisis de transmitancia y reflectancia.

La figura 3.16 muestra el *gap* y el índice de refracción a $\lambda=633\text{nm}$ obtenidos para muestras con diferentes tratamientos térmicos posteriores al depósito. Observamos como el *gap* del a-Si permanece prácticamente constante para tratamientos de hasta 400 °C, pero que a 600 °C sufre un cambio brusco. En el caso del índice de refracción también parece que para tratamientos de 600 °C aparece un cambio notable. En el caso del índice de refracción sí existe diferencia entre el recocido en un gas inerte como el argón y el recocido en un gas pasivante como el *forming gas* para temperaturas inferiores a 600 °C. Un aumento del índice de refracción es característico de muestras con un menor contenido de H, pero esto no es esperable para el proceso en *forming gas*, que aporta H [25]. El cambio más importante, de 400 – 600 °C, parece estar relacionado con el inicio de la formación de silicio micro/nanocristalino [32], ya que el tiempo de recocido necesario para que la recristalización se complete es bastante más elevado [33]. Ciertos autores sitúan el *gap* del silicio nanocristalino en el entorno de 1.6 eV para ciertas condiciones de

fabricación [32, 34], pero otros en cambio lo sitúan por encima del valor del silicio amorfo [35].

En cualquier caso, las medidas eléctricas sobre estas muestras dieron como resultado el mismo que se obtuvo antes del recocido: no fue posible realizar la medida en ninguna de ellas. Este resultado parece indicar que el motivo de la nula conducción eléctrica es la no incorporación de los dopantes. También es posible que tengamos un material lleno de defecto, aunque parece menos probable teniendo en cuenta que los recocidos no parecen haber influido en forma alguna en las medidas eléctricas.

Podemos entonces concluir tras este bloque que la técnica HPS no es un procedimiento adecuado para depositar silicio amorfo dopado. Los contaminantes inherentes al trabajo a alta presión obligan a trabajar a menores presiones, y además en ese rango no es posible obtener un dopado efectivo en la lámina depositada. Sin embargo, si se han definido las condiciones de pulverización para obtener un silicio sin contaminación.

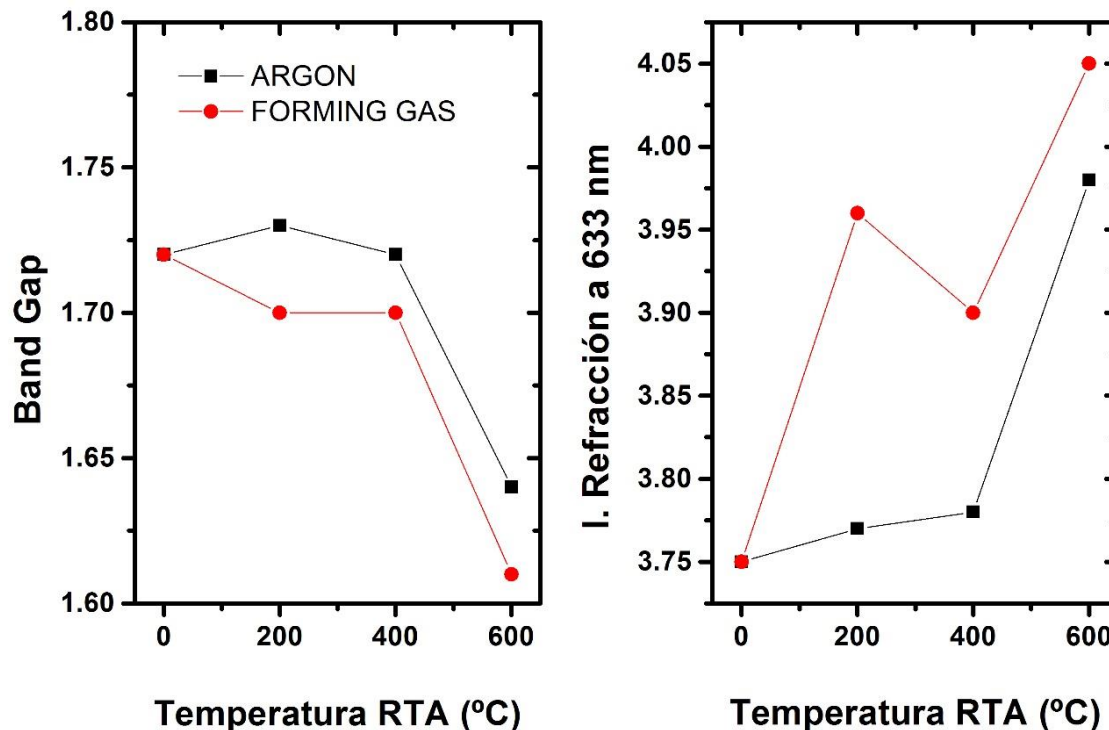


Figura 3.16 Gap e índice de refracción a 633 nm de muestras con diferentes tratamientos térmicos.

3.2 Silicio amorfo intrínseco

Como ya se ha comentado previamente, la clave del éxito de la estructura HIT es la buena pasivación de la superficie del Si cristalino. Este objetivo se logra insertando una fina capa de silicio amorfo intrínseco entre la oblea de Si cristalino y el silicio amorfo dopado. Como consecuencia, se han obtenido células solares de alta eficiencia [36] basadas en esta estructura. Normalmente el a-Si:H es depositado por PECVD [37, 38], y cualquier técnica que minimice el daño del sustrato sería interesante de investigar, ya que se lograría mejorar la intercara con el c-Si. En esta tesis se ha estudiado el depósito de silicio amorfo intrínseco mediante ECR-CVD. En esta técnica de plasma remoto [39], el soporte del sustrato está lejos de la región donde se genera el plasma y como consecuencia se minimiza cualquier daño en la superficie del c-Si.

El objetivo de este apartado es doble: analizar las propiedades físicas de las películas intrínsecas de a-Si: H depositadas por ECR-CVD, y caracterizar en profundidad la hetero-intercara a-Si: H / c-Si, enfocando el trabajo en el estudio de la pasivación del a-Si: H depositado por esta técnica.

3.2.1 Caracterización estructural y composicional del a-Si:H intrínseco

Para realizar la caracterización estructural se depositó mediante ECR-CVD a-Si: H sobre obleas de silicio cristalino tipo n de 300 μm , con resistividad de 1100-3000 Ωcm y pulidas por ambas caras.

La figura 3.17 se muestra el espectro FTIR de una muestra depositada a 100 $^{\circ}\text{C}$, en donde se pueden observar las bandas de absorción características del silicio amorfo: Si-H *stretching* (2000 cm^{-1}), Si-H₂ *stretching* (2090 cm^{-1}), Si-H *wagging* (647 cm^{-1}) y el doblete *bending-scissors* del Si-H₂ (860 cm^{-1}) [9]. Las mismas bandas de absorción se observan para todas las muestras estudiadas de a-Si:H. La presencia de enlaces relacionados solo con Si-H revela que las láminas tienen una gran pureza. La Figura 3.18 a) muestra los espectros FTIR en la región de $1800\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ para muestras depositadas a diferentes temperaturas. Todos esos espectros están normalizados al grosor de cada lámina [40]. En la región mostrada, solo se pueden observar las bandas Si-H y Si-H₂ *stretching*. Como el contenido de H está directamente relacionado con la intensidad de estas bandas, podemos usarlas para analizar la incorporación de H en la muestra para cada temperatura.

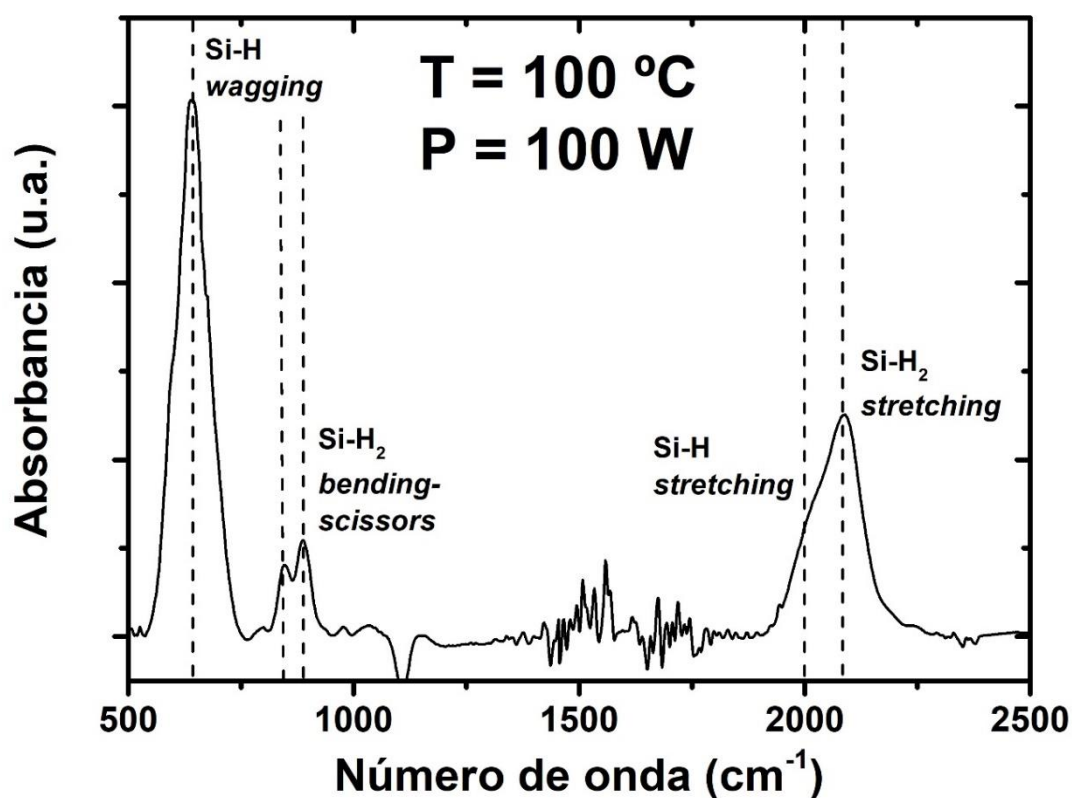


Figura 3.17 Espectro FTIR de una muestra depositada a 100 °C. Todas las bandas presentes en esta figura están relacionadas con enlaces Si-H.

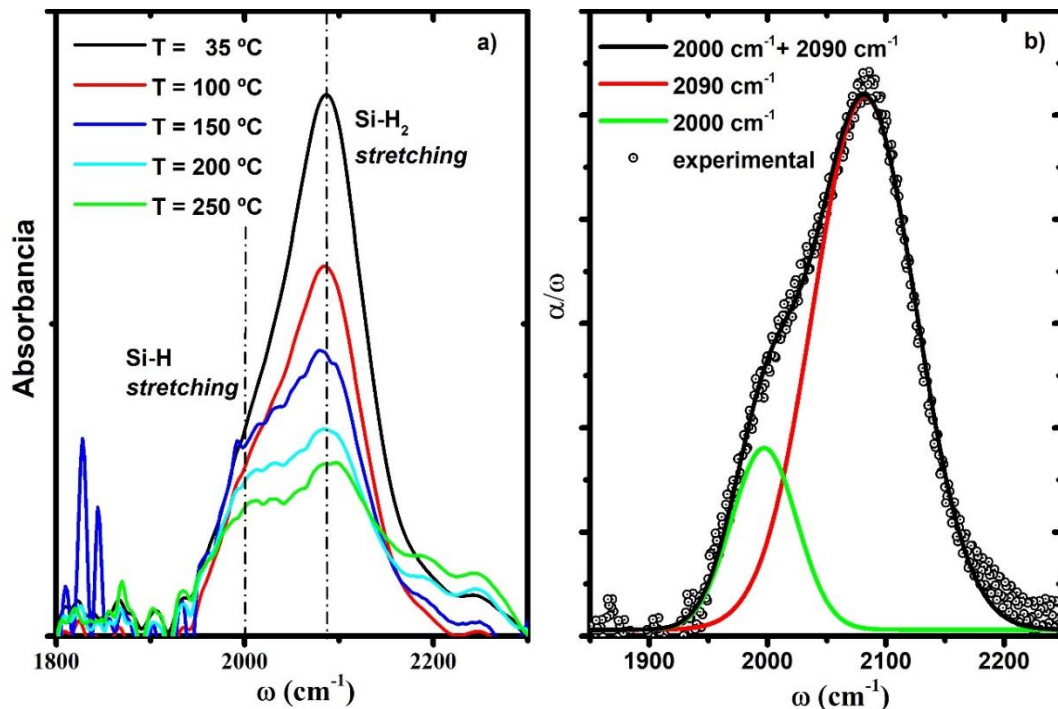


Figura 3.18 a) Espectro FTIR de muestras de a-Si: H depositadas mediante ECR-CVD a diferentes temperaturas. b) Ajuste a dos gaussianas utilizado para obtener el contenido de H de la muestra depositada a 100 °C.

En general vemos una gran incorporación de H en todas las láminas, procedente del silano. Además, se observa claramente que el contenido de H disminuye a medida que aumenta la temperatura de depósito. Para cuantificar la concentración de H, hemos utilizado los factores propuestos en la referencia [14] para los modos *wagging* ($A_{640} = 2.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$) y *stretching* ($A_{2000} = 9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-2}$ y $A_{2100} = 2.2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$). El coeficiente de absorción se obtuvo siguiendo el método propuesto por Brodsky, Cardona y Cuomo [41] con la corrección de N. Maley [42]. Es importante notar que los factores propuestos por Langford han sido obtenidos empíricamente, y que dan cuenta del contenido de hidrógeno si se emplean tal y como se propone en la referencia [14]. De este modo, mediante la integración del pico de 640 cm^{-1} y el factor A_{640} obtenemos el contenido total de hidrógeno, N_H . En cambio, si queremos obtener ese mismo valor mediante los modos *stretching* situados en 2000 y 2090 cm^{-1} , debemos obtener la suma de los dos picos y sus integrales tras ajustar a dos funciones de tipo gaussianas, como se muestra en la figura 3.18 b. Es decir:

$$N_H = A_{640} I_{640} \quad \text{y} \quad N_H = A_{2000} I_{2000} + A_{2100} I_{2100} \quad (\text{III.4})$$

Finalmente, el porcentaje atómico de H se obtuvo suponiendo un valor para la densidad de silicio amorfo de $N_H + N_{Si} = 5.3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [14].

La Figura 3.19 muestra el contenido de H en las láminas obtenido a partir de la integración de cada una de las bandas de absorción: 647 cm^{-1} , 2000 cm^{-1} y 2090 cm^{-1} . Observamos como la concentración de hidrógeno varía entre 25-30% en las láminas depositadas a temperaturas inferiores a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, y entre 15-20% para las depositadas a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Existe una clara disminución del modo *stretching* del Si-H_2 (2090 cm^{-1}) y del modo *wagging* del Si-H (647 cm^{-1}) y una ligera variación en la intensidad del modo *stretching* del Si-H (2000 cm^{-1}). Como se ha comentado anteriormente, las láminas de silicio amorfo hidrogenado con mayor concentración de enlaces Si-H_2 presentan una mayor densidad de micro-huecos y defectos [18]. Siguiendo este razonamiento, las láminas con una menor cantidad de enlaces Si-H_2 , en beneficio de enlaces Si-H , producirán mejores propiedades pasivantes. En la figura 3.19 b) se puede observar la cantidad de hidrógeno enlazado como Si-H en función a la temperatura de depósito. En esta figura $C_H(\text{total})$ corresponde a la suma $C_H(\text{Si-H}) + C_H(\text{Si-H}_2)$. Vemos en la figura que para una temperatura de depósito de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ obtenemos casi un 25 % de enlaces Si-H , que es el valor más alto de todo el rango de temperaturas estudiado.

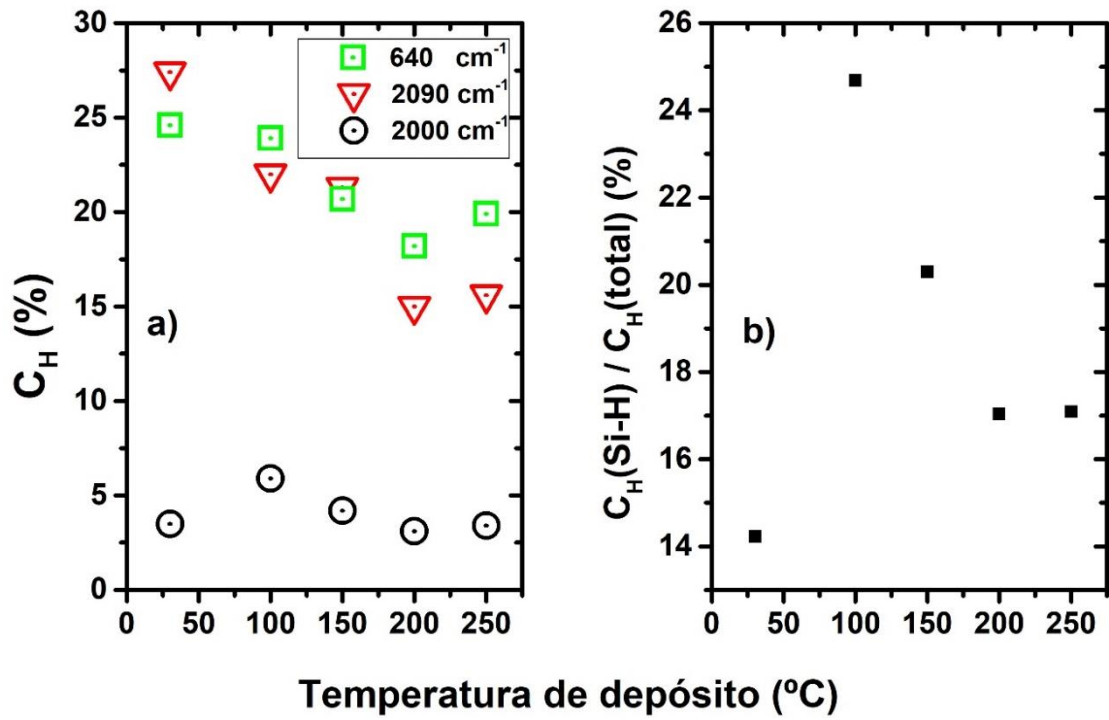


Figura 3.19 a) Concentración de hidrógeno en las muestras de $a\text{-Si:H}$ depositadas por ECR-CVD a diferentes temperaturas. Se observa una disminución en el contenido de H a medida que aumenta la temperatura de depósito. b) relación entre el contenido de H en enlaces Si-H frente al contenido total de hidrógeno.

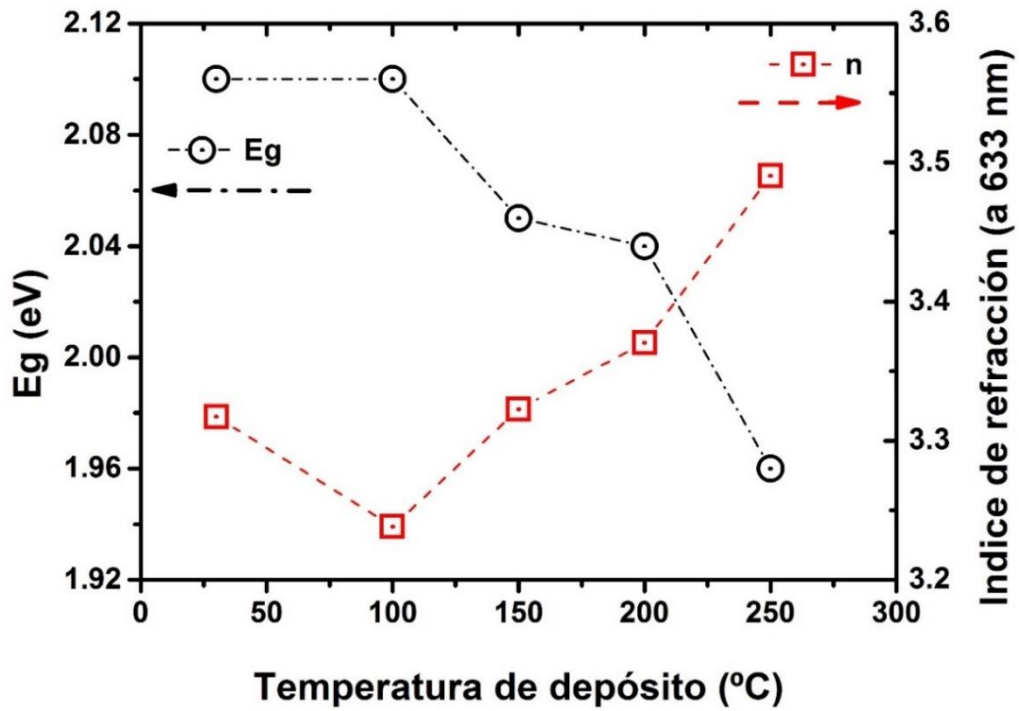


Figura 3.20 Gap óptico e índice de refracción en función de la temperatura de depósito.

En cuanto a las propiedades ópticas de las láminas de a-Si:H, en la figura 3.20 se muestra el índice de refracción a $\lambda = 633$ nm y el *gap* óptico de las muestras en función de la temperatura de depósito. Se puede observar que el índice de refracción está comprendido entre 3.2 - 3.5, dentro del valor esperado para láminas de a-Si: H [43]. Sin embargo, el *gap* óptico disminuye desde 2.12 eV para las láminas depositadas a temperatura ambiente, hasta 1.96 eV para las láminas depositadas a 250 °C. Esta disminución es consecuente con la tendencia en la incorporación de hidrógeno observada en la figura 3.19, y está referida para el a-Si:H [44]. En cualquier caso, el valor del *gap* óptico es cercano a 2 eV, lo que significa que este material es transparente para la mayor parte del espectro solar. Este hecho es muy importante, ya que una buena capa pasivante debe ser lo más transparente posible en células HIT.

3.2.2 Caracterización de la intercara a-SiH/c-Si

Como se ha comentado con anterioridad, la principal función del silicio amorfo intrínseco es pasivar la intercara entre el silicio amorfo dopado y la oblea de silicio cristalino. En la figura 3.21 podemos observar dos imágenes tomadas por TEM de una lámina de silicio amorfo intrínseco depositado por ECR-CVD sobre una oblea de silicio cristalino. Se puede observar una gran uniformidad y un espesor prácticamente constante en toda la superficie. Aunque la muestra se depositó a temperatura ambiente, se pueden observar patrones cristalinos entre las dos capas, probablemente debidos a la rugosidad de la superficie de c-Si.

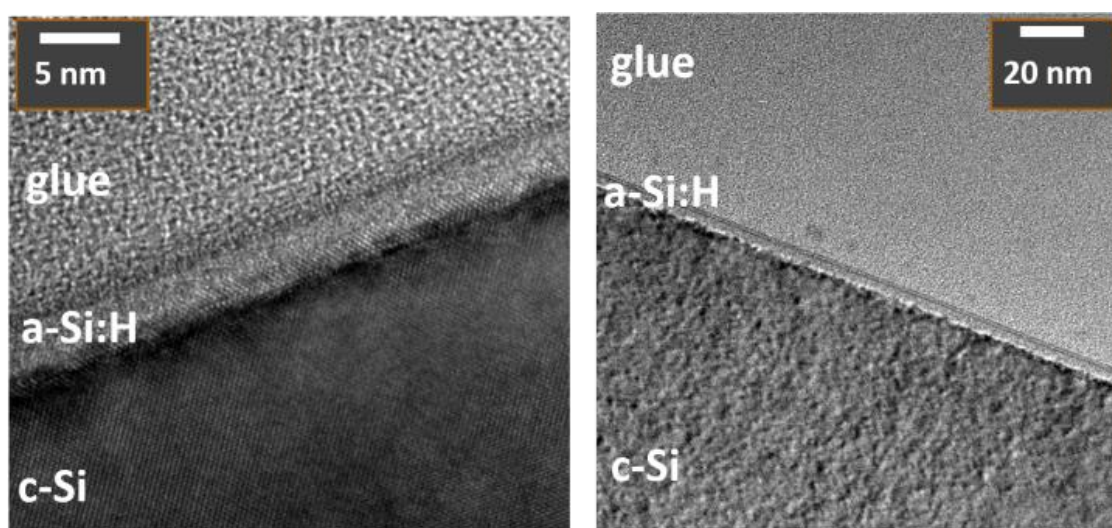


Figura 3.21 Imágenes TEM de una muestra depositada a temperatura ambiente. Se puede observar la gran uniformidad de la lámina depositada.

Para comprobar las buenas propiedades pasivantes del silicio amorfo se han realizado medidas de tiempos de vida en obleas con un depósito de 30 nm de a-Si:H en cada cara de la oblea de c-Si. Un primer análisis de las muestras resultó en unos tiempos de vida muy bajos para muestras analizadas sin ningún tratamiento. Por este motivo se aplicó un tratamiento térmico a las muestras consistente en 30 minutos a 260 °C en atmósfera de *forming gas*. La figura 3.22 muestra los tiempos de vida de portadores minoritarios en función de la temperatura de depósito. El análisis de esas mismas muestras sin tratamiento térmico, da como resultado tiempos de vida inferiores a 0.1 ms. Este hecho es remarcable, ya que parece que, aunque haya bastante H en las láminas, es necesario un tratamiento térmico que redistribuya el hidrógeno y se logre saturar los enlaces colgantes que puedan existir en la intercara [45]. En esta figura se puede observar como para temperaturas inferiores a 150 °C los tiempos de vida son prácticamente constantes y con valores superiores a 1.1 ms. De hecho, a 100 °C el tiempo de vida de portadores minoritarios en la muestra es de 1.3 ms, un valor significativamente alto y que apunta a una buena pasivación de la superficie de silicio cristalino [46]. Para temperaturas superiores hay una disminución significativa en los tiempos de vida de los minoritarios.

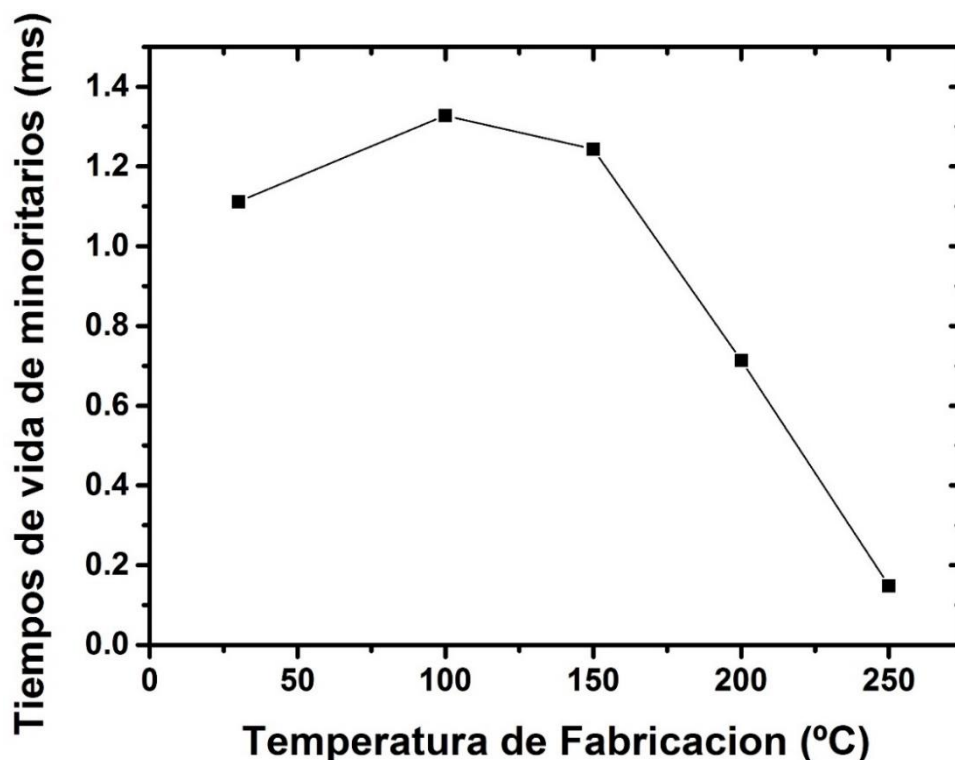


Figura 3.22 Tiempos de vida de los portadores minoritarios en función de la temperatura de fabricación. A todas las muestras se les ha aplicado un tratamiento térmico de 260°C en forming gas durante 30 minutos.

Estos resultados indican que la redistribución de los átomos de hidrógeno durante el recocido en *forming gas* parece tener una importancia clave en los valores de los tiempos de vida obtenidos. Como se muestra en la figura 3.19, la muestra depositada a 100 °C es la que tiene la mayor concentración de enlaces Si-H *stretching* y a su vez es la muestra que muestra tiempos de vida mayores tras el recocido. Este resultado parece indicar que los enlaces Si-H favorecen el movimiento de átomos de H hacia enlaces colgantes de Si, saturándolos y mejorando así la pasivación de la superficie del silicio cristalino. Por otro lado, la reducción en los tiempos de vida a temperaturas más altas se debe principalmente a la menor incorporación de hidrógeno a las láminas durante el depósito (figura 3.19). Los valores de tiempos de vida cercanos a 1.3 ms demuestran la buena pasivación de la capa de silicio amorfo intrínseco depositada mediante ECR-PECVD [46].

A parte de los tiempos de vida, existen otros parámetros que nos dan información sobre la calidad de la intercara. En la figura 3.23 se muestran medidas de conductancia y capacidad en función de la tensión aplicada a diferentes frecuencias. Las medidas presentadas en dicha figura se corresponden con un dispositivo metal-silicio amorfo-silicio cristalino depositado a temperatura ambiente. El motivo de medir sobre esta estructura es aplicar a nuestro material el método de la conductancia que se aplica en estructuras MIS [47]. Mediante este procedimiento obtendremos la densidad de estados interfaciales en la unión a-Si/c-Si. Como este método se basa en que el aislante de la estructura MIS no conduce, solo podremos aplicarlo en el rango en el que nuestra muestra tampoco presente propiedades de conducción eléctrica. Para polarizaciones negativas, la unión c-Si / a-Si: H está inversamente polarizada y se forma una zona de vaciamiento dentro del sustrato tipo n. Debido al atrapamiento y liberación de carga en los estados interfaciales, aparece un pico en torno a -1.5 V en las medidas de conductancia. Para polarizaciones positivas, se observa un aumento en la capacidad a medida que la región de depleción disminuye. Esto indica en que incluso para polarizaciones positivas bajas, la muestra no llega a conducir y el método podría aplicarse. Con todo, podemos afirmar que el comportamiento observado se asemeja al esperado para un dispositivo MIS [48-50], por lo que el método descrito en el capítulo 2 es aplicable al a-Si: H.

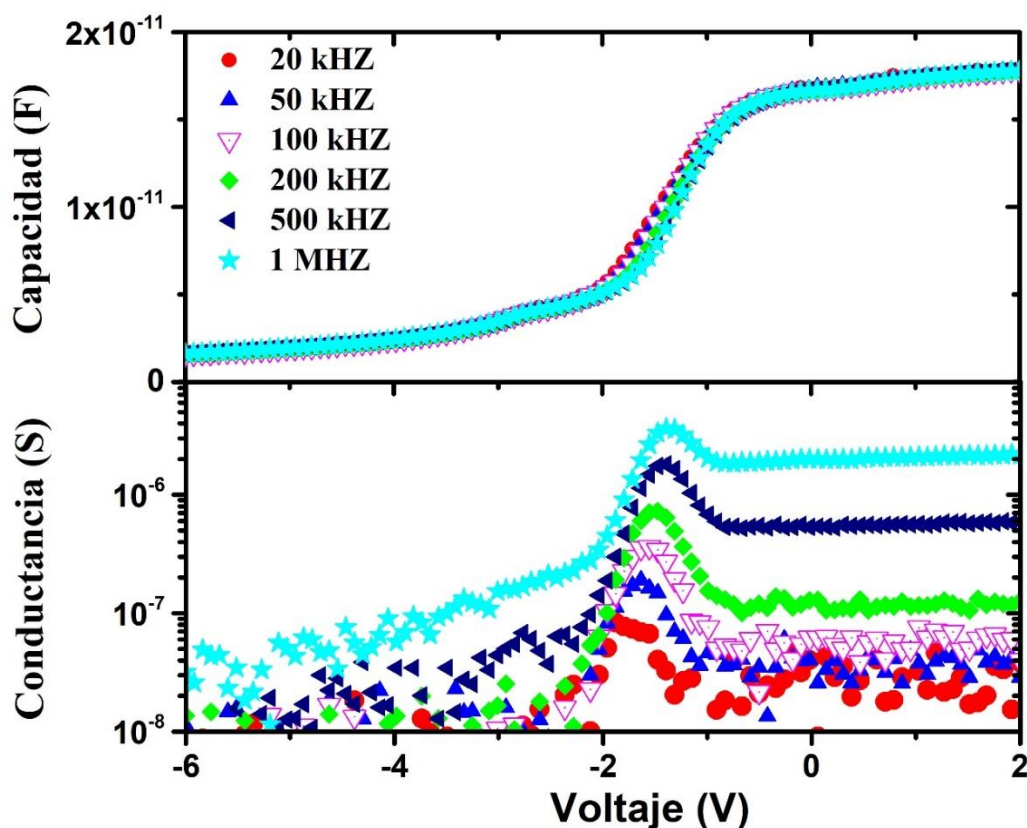


Figura 3.23 Medidas de conductancia y capacidad en función de la polarización para diferentes frecuencias.

En la figura 3.24 se muestra la dependencia de la densidad de estados interfaciales (D_{it}) con la temperatura de depósito. La D_{it} ha sido obtenida mediante el proceso descrito en el apartado 2.3.8c del capítulo de técnicas experimentales. Se puede observar la D_{it} obtenida antes y después de un tratamiento térmico a 200 °C durante 10 minutos en atmósfera de *forming gas*. El objetivo de este tratamiento térmico es fomentar que los átomos de hidrógeno se desplacen hacia los enlaces colgantes del a-Si y mejoren la pasivación de la oblea. Además, el motivo de realizar dichos tratamientos térmicos en atmósfera de *forming gas* es minimizar la pérdida de hidrógeno. A esas mismas muestras, se les realizó otro recocido posterior (260 °C, 30 minutos en *forming gas*) con la hipótesis de podría mejorar aún más sus propiedades pasivantes. Sin embargo, no se observó ningún efecto en la D_{it} ni en las medidas de conductancia. Se ha incluido en la figura los resultados de D_{it} obtenidos en una lámina depositada por PECVD convencional de la referencia [3] sin recocido. Observamos como el valor de D_{it} permanece prácticamente constante en torno a $1 \cdot 10^{11} \pm 1.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ en todo el rango de temperatura de depósito. Además, el valor es similar al obtenido para a-Si: H depositado por PECVD [3].

No obstante, se debe tener en cuenta que podemos estar sobreestimando D_{it} debido a la incertidumbre en la obtención de la resistencia serie y al cálculo de C_{a-si} .

Con todo, observamos una densidad de estados interfaciales baja, incluso si comparamos con otros materiales que se saben buenos pasivantes del silicio. Esos bajos valores de D_{it} se relacionan con una buena pasivación efectiva de los enlaces colgantes en la superficie del c-Si ocasionada por el alto contenido de H de las láminas. Si comparamos con la figura 3.22, Los valores más altos de los tiempos de vida se obtuvieron después del segundo recocido, lo que indica una mejora en la calidad de pasivación del a-Si: H ocasionada por una reordenación del H hacia los enlaces colgantes existentes [51]. También sobre estas mismas muestras se realizó un análisis de la D_{it} mediante DLTS. Como resultado de obtuvo un valor entre $2 \cdot 10^{11}$ y $1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$ para D_{it} . Como vemos, estos valores son algo superiores al valor obtenido mediante el método de la conductancia, pero se mueven en el mismo orden de $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$.

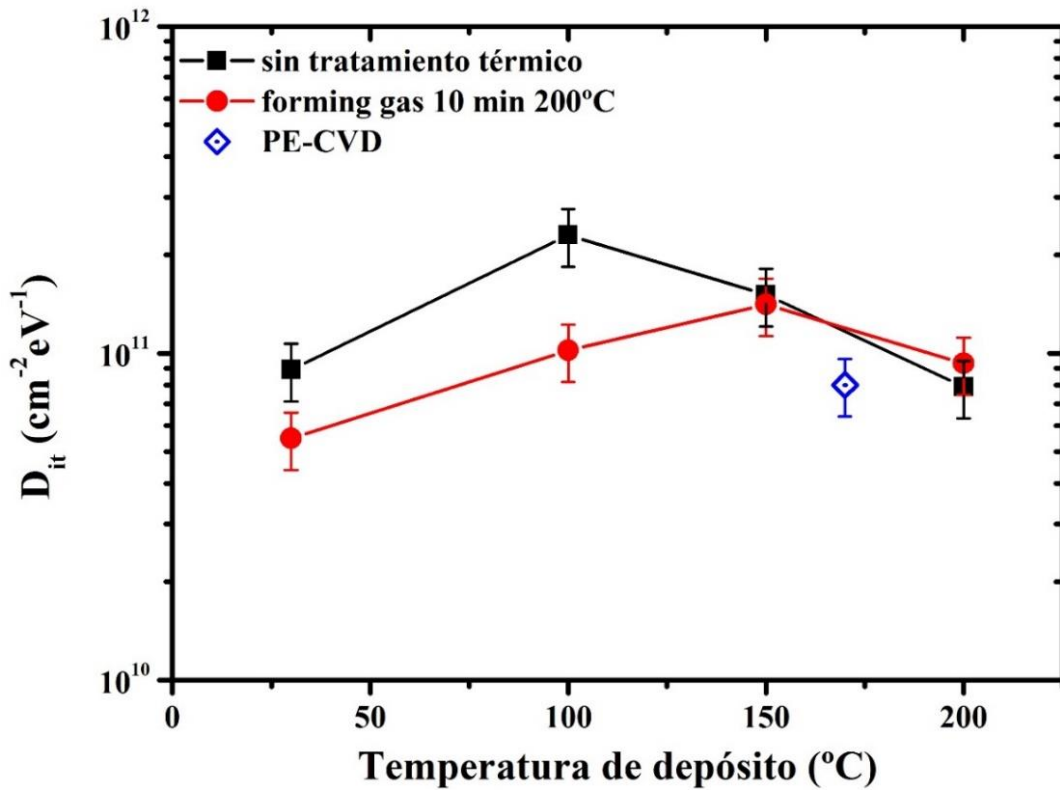


Figura 3.24. Densidad de estados interfaciales en la intercara a-Si: H/c-Si en función de la temperatura de depósito antes de un tratamiento térmico (cuadrados negros) y después (círculos rojos). Se presenta además un valor de D_{it} referido para a-Si:H depositado por PECVD con fines comparativos [3].

3.3 Conclusiones

En este capítulo, se han analizado las láminas de silicio amorfo, dopado e intrínseco, fabricadas mediante HPS y ECR-CVD respectivamente.

En relación al a-Si:H fabricado por HPS hemos encontrado que el principal elemento contaminante en la película es el N, y que proviene de la botella de gas de proceso, a pesar de su alta pureza (99.9999% Ar en nuestro caso). Para evitar la presencia de N u otros contaminantes en la lámina durante el proceso, es aconsejable obtener la máxima velocidad de depósito, que a su vez se obtiene con la máxima tasa de extracción de Si del blanco. Con este objetivo, aumentar la potencia de RF y disminuir la presión, parecen las opciones más favorables. Esto a su vez implica un rango óptimo en la presión, ya que a altas presiones logramos un menor dañado en las láminas, pero como se ha demostrado en este capítulo, también una mayor incorporación de impurezas. En nuestro sistema, dado que la potencia estaba limitada a 110 W debido a problemas de refrigeración del blanco, la presión óptima para obtener a-Si:H con buenas propiedades era $3.4 \cdot 10^{-2}$ mbar. En estas condiciones de depósito, se obtienen películas con un *gap* de 1.73 eV y con enlaces silicio-hidrógeno únicamente, como demuestra el espectro FTIR. Esto nos indica que las láminas tienen una alta pureza. En definitiva, mediante HPS es posible obtener a-Si: H si logramos trabajar en un régimen de alta velocidad de depósito.

También en este capítulo se han presentado resultados referentes al a-Si:H fabricado mediante la técnica ECR-CVD. Se han logrado obtener láminas con buenas propiedades pasivantes a temperaturas de depósito inferiores a 250 °C. Las imágenes TEM revelan una alta uniformidad de las láminas de a-Si:H en toda la superficie de depósito. En cuanto al *gap*, obtenemos que la lámina depositada a temperatura ambiente presenta un *gap* de 2.10 eV, y se observa una disminución de este valor a medida que aumenta la temperatura de depósito. La misma tendencia con la temperatura se puede observar en la concentración de hidrógeno de las muestras.

Para analizar las propiedades de la intercara entre el a-Si:H y el c-Si hemos utilizado un modelo que se aplica de manera sistemática en la caracterización de estructuras MIS. En el transcurso de esta tesis se ha adaptado dicho modelo al análisis de estructuras metal/silicio amorfo intrínseco/silicio cristalino y se han obtenido valores de densidad de estados interfaciales (D_{it}) del orden de $10^{11} \text{ cm}^{-1}\text{eV}^{-1}$, similares a los

obtenidos con otros materiales o con a-Si:H depositado mediante otras técnicas. Esta baja densidad de defectos interfaciales parece estar relacionada con la alta concentración de hidrógeno y con la saturación de los enlaces colgantes en la superficie del silicio. Esto provoca una reducción de los centros de recombinación en la intercara y por lo tanto una mejora considerable en el transporte eléctrico entre los materiales. Este punto es crucial para la fabricación de células solares HIT de alta calidad. Las medidas de tiempos de vida en obleas de c-Si pasivadas con este material confirman la calidad del a-Si:H depositado mediante ECR-CVD.

Bibliografía

- [1] R. Zhang, X. Y. Chen, K. Zhang, and W. Z. Shen, "Photocurrent response of hydrogenated nanocrystalline silicon thin films," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, no. 10, Nov 15 2006, Art no. 104310, doi: 10.1063/1.2388042.
- [2] Y. Tsunomura *et al.*, "Twenty-two percent efficiency HIT solar cell," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 93, no. 6-7, pp. 670-673, Jun 2009, doi: 10.1016/j.solmat.2008.02.037.
- [3] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, and B. Rech, "Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, Jan 15 2010, Art no. 023711, doi: 10.1063/1.3267316.
- [4] R. W. B. Pearse and A. G. Gaydon, D. Rehacer, N. C. Subrayado, S. Superíndice, and I. John Wiley and Sons, Eds. *The identification of molecular spectra*, fourth ed. London: John Wiley and Sons, Inc, 1976.
- [5] NIST. [Online] Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [6] N. Nafarizal and K. Sasaki, "Synthesis characteristics of Cu particulates in high-pressure magnetron sputtering plasmas studied by in situ laser-light scattering," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 45, no. 50, Dec 19 2012, Art no. 505202, doi: 10.1088/0022-3727/45/50/505202.
- [7] F. J. Kampas and R. W. Griffith, "Optical emission spectroscopy. Toward the identification of species in the plasma deposition of hydrogenated amorphous silicon alloys," *Solar Cells*, vol. 2, no. 4, pp. 385-400, 1980 1980, doi: 10.1016/0379-6787(80)90014-9.
- [8] R.-H. Yeh, T.-R. Yu, T.-C. Chung, S.-Y. Lo, and J.-W. Hong, "Optoelectronic characteristics of direct-current and alternating-current white thin-film light-emitting diodes based on hydrogenated amorphous silicon nitride film," *Ieee Transactions on Electron Devices*, vol. 55, no. 4, pp. 978-985, Apr 2008, doi: 10.1109/ted.2008.917330.
- [9] A. H. Mahan, L. M. Gedvilas, and J. D. Webb, "Si-H bonding in low hydrogen content amorphous silicon films as probed by infrared spectroscopy and x-ray diffraction," *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 4, pp. 1650-1658, Feb 15 2000, doi: 10.1063/1.372073.
- [10] G. Lucovsky, Z. Jing, Z. Lu, D. R. Lee, and J. L. Whitten, "Properties of bonded hydrogen in hydrogenated amorphous silicon and other hydrogenated amorphous silicon alloys," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 182, no. 1-2, pp. 90-102, Mar 1995, doi: 10.1016/0022-3093(94)00578-8.
- [11] H.-R. Kim, G.-H. Lee, and D.-H. Kim, "Effects of hydrogen plasma treatment on the structural and electrical properties of sputter-deposited SnO₂ thin films," *Journal of*

- Physics D-Applied Physics*, vol. 44, no. 18, May 11 2011, Art no. 185203, doi: 10.1088/0022-3727/44/18/185203.
- [12] P. F. Cai *et al.*, "Enhancement of conductivity and transmittance of ZnO films by post hydrogen plasma treatment," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, Apr 15 2009, Art no. 083713, doi: 10.1063/1.3108543.
 - [13] P. Dutta, S. Paul, D. Galipeau, and V. BommiSETTY, "Effect of hydrogen plasma treatment on the surface morphology, microstructure and electronic transport properties of nc-Si:H," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 23, pp. 6811-6817, Sep 30 2010, doi: 10.1016/j.tsf.2010.06.037.
 - [14] A. A. Langford, M. L. Fleet, B. P. Nelson, W. A. Lanford, and N. Maley, "Infrared absorption strength and hydrogen content of hydrogenated amorphous silicon," *Physical Review B*, vol. 45, no. 23, pp. 13367-13377, Jun 15 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.45.13367.
 - [15] S. Wolf and R. N. Tauber, L. press, Ed. *Silicon Processing for the VLSI ERA*. Lattice press, 1986.
 - [16] W. Umrath, *Fundamentals of Vacuum Technology*. 1998.
 - [17] T. Kilper *et al.*, "Oxygen and nitrogen impurities in microcrystalline silicon deposited under optimized conditions: Influence on material properties and solar cell performance," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 7, Apr 1 2009, Art no. 074509, doi: 10.1063/1.3104781.
 - [18] H. Meddeb *et al.*, "Structural, hydrogen bonding and in situ studies of the effect of hydrogen dilution on the passivation by amorphous silicon of n-type crystalline (100) silicon surfaces," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 48, no. 41, Oct 21 2015, Art no. 415301, doi: 10.1088/0022-3727/48/41/415301.
 - [19] J. Gandía, "Células solares basadas en aleaciones de silicio amorfo y microcristalino," Doctor, Física aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2007.
 - [20] J. L. Hernandezrojas, M. L. Lucia, I. Martil, G. Gonzalezdiaz, J. Santamaria, and F. Sanchezquesada, "Optical analysis of absorbing thin films. Application to ternary chalcopyrite semiconductors," *Applied Optics*, vol. 31, no. 10, pp. 1606-1611, Apr 1 1992, doi: 10.1364/ao.31.001606.
 - [21] A. M. Goodman, "optical interference method for approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer," *Applied Optics*, vol. 17, no. 17, pp. 2779-2787, 1978 1978, doi: 10.1364/ao.17.002779.
 - [22] J. Aranda, J. L. Morenza, J. Esteve, and J. M. Codina, "Optical properties of vacuum evaporated CDTE thin films," *Thin Solid Films*, vol. 120, no. 1, pp. 23-30, 1984 1984, doi: 10.1016/0040-6090(84)90169-x.
 - [23] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *Physica Status Solidi*, vol. 15, no. 2, pp. 627-+, 1966 1966, doi: 10.1002/pssb.19660150224.
 - [24] G. D. Cody, B. G. Brooks, and B. Abeles, "Optical absorption of above the optical gap of amorphous silicon hydride," *Solar Energy Materials*, vol. 8, no. 1-3, pp. 231-240, 1982 1982, doi: 10.1016/0165-1633(82)90065-x.
 - [25] K. Fukutani *et al.*, "Band gap tuning of a-Si : H from 1.55 eV to 2.10 eV by intentionally promoting structural relaxation," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 227, pp. 63-67, May 1998, doi: 10.1016/S0022-3093(98)00022-2.
 - [26] P. Gogoi, P. N. Dixit, and P. Agarwal, "Transport and stability studies on high band gap a-Si : H films prepared by argon dilution," *Pramana-Journal of Physics*, vol. 70, no. 2, pp. 351-358, Feb 2008, doi: 10.1007/s12043-008-0053-9.
 - [27] R. Garcia-Hernansanz *et al.*, "Hydrogenated amorphous silicon deposited by high pressure sputtering for HIT solar cells," in *Proceedings of the 2013 Spanish Conference on Electron Devices*, H. Garcia and H. Castan Eds., (Spanish Conference on Electron Devices, 2013, pp. 337-340.

- [28] F. Giorgis, C. F. Pirri, E. Tresso, V. Rigato, S. Zandolin, and P. Rava, "Wide band gap amorphous silicon-based alloys," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 229, no. 3-4, pp. 233-239, Mar 1997, doi: 10.1016/s0921-4526(96)00851-4.
- [29] K. Lips, P. Kanschat, and W. Fuhs, "Defects and recombination in microcrystalline silicon," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 78, no. 1-4, pp. 513-541, Jul 2003, doi: 10.1016/s0927-0248(02)00450-6.
- [30] D. Jousse, J. C. Bruyere, E. Bustarret, and A. Deneuve, "Doping efficiency in RF-sputtering hydrogenated amorphous silicon," *Philosophical Magazine Letters*, vol. 55, no. 1, pp. 41-46, Jan 1987, doi: 10.1080/09500838708210438.
- [31] W. Wang, J. Huang, W. Xu, J. Huang, Y. Zeng, and W. Song, "Electrical properties of boron- and phosphorous-doped microcrystalline silicon thin films prepared by magnetron sputtering of heavily doped silicon targets," *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, vol. 24, no. 6, pp. 2122-2127, Jun 2013, doi: 10.1007/s10854-013-1068-7.
- [32] B. Yan, G. Yue, J. Yang, and S. Guha, "On the bandgap of hydrogenated nanocrystalline silicon intrinsic materials used in thin film silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 111, pp. 90-96, Apr 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2012.12.038.
- [33] M. Netrvalova, V. Vavrunikova, J. Mullerova, and P. Sutta, "Optical properties of recrystallized polycrystalline silicon thin films from a-Si films deposited by electron beam evaporation," (in English), *Journal of Electrical Engineering-Elektrotechnicky Casopis*, Article vol. 60, no. 5, pp. 279-282, Sep-Oct 2009.
- [34] S. Juneja, S. Sudhakar, J. Gope, K. Lodhi, M. Sharma, and S. Kumar, "Highly conductive boron doped micro/nanocrystalline silicon thin films deposited by VHF-PECVD for solar cell applications," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 643, pp. 94-99, Sep 15 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2015.04.077.
- [35] A. Jadhavar *et al.*, "Growth of hydrogenated nano-crystalline silicon (nc-Si:H) films by plasma enhanced chemical vapor deposition (PE-CVD)," *1st International Conference on Energy and Power, Icep2016*, vol. 110, pp. 45-52, 2017 2017, doi: 10.1016/j.egypro.2017.03.104.
- [36] T. Mishima, M. Taguchi, H. Sakata, and E. Maruyama, "Development status of high-efficiency HIT solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 1, pp. 18-21, Jan 2011, doi: 10.1016/j.solmat.2010.04.030.
- [37] J. Carabe, J. J. Gandia, and M. T. Gutierrez, "PECVD deposition of device quality intrinsic amorphous silicon at high growth rate," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 31, no. 2, pp. 317-322, Nov 1993, doi: 10.1016/0927-0248(93)90063-9.
- [38] S. De Wolf and G. Beaucarne, "Surface passivation properties of boron-doped plasma-enhanced chemical vapor deposited hydrogenated amorphous silicon films on p-type crystalline Si substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 2, Jan 9 2006, Art no. 022104, doi: 10.1063/1.2164902.
- [39] A. J. Flewitt and W. I. Milne, "Low-temperature deposition of hydrogenated amorphous silicon in an electron cyclotron resonance reactor for flexible displays," *Proceedings of the Ieee*, vol. 93, no. 7, pp. 1364-1373, Jul 2005, doi: 10.1109/jproc.2005.851533.
- [40] Á. del Prado, "Depósito de películas de $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{H}_z$ mediante la técnica ECR-PECVD, caracterización y estabilidad térmica," Doctor en ciencias Físicas, Física aplicada III, Universidad complutense de MADrid, Madrid, 2002.
- [41] M. H. Brodsky, M. Cardona, and J. J. Cuomo, "Infrared and Raman spectra of silicon hydrogen bonds in amorphous silicon prepared by glow discharge and sputtering," *Physical Review B*, vol. 16, no. 8, pp. 3556-3571, 1977 1977, doi: 10.1103/PhysRevB.16.3556.
- [42] N. Maley, "Critical investigation of the infrared transmission data analysis of hydrogenated amorphous silicon alloys," *Physical Review B*, vol. 46, no. 4, pp. 2078-2085, Jul 1992, doi: 10.1103/PhysRevB.46.2078.
- [43] I. Hanyecz, J. Budai, E. Szilagyi, and Z. Toth, "Characterization of pulsed laser deposited hydrogenated amorphous silicon films by spectroscopic ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2855-2858, Feb 28 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.12.173.

- [44] S. C. Saha, S. Ghosh, and S. Ray, "Widegap a-Si:H films prepared at low substrate temperature," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 45, no. 2, pp. 115-126, Jan 15 1997, doi: 10.1016/s0927-0248(96)00030-x.
- [45] B. Sopori *et al.*, "A comprehensive model of hydrogen transport into a solar cell during silicon nitride processing for fire-through metallization," in *Conference Record of the Thirty-First IEEE Photovoltaic Specialists Conference - 2005*, (Ieee Photovoltaic Specialists Conference, 2005, pp. 1039-1042.
- [46] T. Schutz-Kuchly and A. Slaoui, "Double layer a-Si:H/SiN:H deposited at low temperature for the passivation of N-type silicon," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 112, no. 4, pp. 863-867, Sep 2013, doi: 10.1007/s00339-013-7802-4.
- [47] E. H. Nicollian and J. R. Brews, J. W. a. Sons, Ed. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. 1982.
- [48] K. Fukuda, S. Suzuki, T. Tanaka, and K. Arai, "Reduction of interface-state density in 4H-SiC n-type metal-oxide-semiconductor structures using high-temperature hydrogen annealing," *Applied Physics Letters*, vol. 76, no. 12, pp. 1585-1587, Mar 20 2000, doi: 10.1063/1.126103.
- [49] P. C. Feijoo, M. A. Pampillon, E. San Andres, and M. L. Lucia, "Optimization of scandium oxide growth by high pressure sputtering on silicon," *Thin Solid Films*, vol. 526, pp. 81-86, Dec 30 2012, doi: 10.1016/j.tsf.2012.11.008.
- [50] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, and S. Stemmer, "Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/III-V semiconductor interfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 12, Dec 15 2010, Art no. 124101, doi: 10.1063/1.3520431.
- [51] S. H. Lee, M. F. Bhopal, D. W. Lee, and S. H. Lee, "Review of advanced hydrogen passivation for high efficient crystalline silicon solar cells," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 79, pp. 66-73, Jun 1 2018, doi: 10.1016/j.mssp.2018.01.019.

IV. CÉLULAS SOLARES HIT DE SILICIO SUPERSATURADO



CAPÍTULO 4. CÉLULAS SOLARES HIT DE SILICIO SUPERSATURADO

4.1 Introducción

En este capítulo, se presentan los resultados relativos a las células HIT que se han fabricado y analizado con el objetivo de aumentar la absorción de fotones de baja energía. Para ello, se han fabricado células HIT con una capa de silicio supersaturado. En el capítulo se presenta un análisis eléctrico de estas células con material supersaturado y de una célula HIT de referencia, así como una propuesta de un modelo eléctrico equivalente de las mismas.

Como ya se comentó en el capítulo de técnicas experimentales, la célula solar de banda intermedia se ha fabricado a partir de la base de una célula HIT de referencia, añadiendo a este proceso los pasos necesarios para obtener la capa silicio supersaturado de vanadio (V), titanio (Ti) o cromo (Cr). Mediante cálculos cuánticos y medidas de RBS se ha demostrado que estos átomos ocupan una posición intersticial en la red del silicio [1, 2] El proceso de fabricación de estos materiales es similar en los tres casos y solo se distinguen entre sí por el elemento utilizado. Dicho proceso consistió en una primera implantación de 10^{15} cm^{-2} átomos a una energía de 35 keV, seguida de una segunda implantación de $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ átomos a una energía de 150 keV. Dado que una implantación iónica de estas características produce un daño en la red cristalina importante, posterior a este proceso se realizó un recocido mediante la técnica PLM de energía 1.8 J/cm^2 y duración de 20 ns. Con este proceso de fabricación nos aseguramos un material supersaturado óptimo: una concentración de impurezas superior al límite de Mott ($5.9 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) en una profundidad de unos 200 nm y una excelente calidad cristalina [3-5]. Bajo estas condiciones, la teoría de la banda intermedia predice que se forme una banda de estados permitidos en el *gap* del silicio que permita la absorción de fotones con energía menor al *gap* del silicio [6]. El resto de capas de la estructura de la célula sigue el mismo procedimiento que la célula HIT de referencia.

4.2 Caracterización a temperatura ambiente

Como ya se ha comentado, se han fabricado cuatro tipos diferentes de células solares: HIT de referencia y HIT con tres materiales de banda intermedia diferentes (Ti, V y Cr). De cada uno de estos tipos se han fabricado cinco células diferentes: una de área 4 cm^2 y cuatro de área 1 cm^2 . En total son veinte células las que se han fabricado. En la figura 4.1 se presentan las medidas J-V bajo una iluminación de un sol, de la célula de mayor eficiencia de cada uno de los 4 tipos. Los resultados obtenidos para el resto de las células (menos para el Cr) se detallan en la tabla IV.1. En la figura, el primer resultado que llama la atención es la baja eficiencia (prácticamente nula) de la célula solar basada en Cr. El comportamiento casi lineal que se presenta para el cuarto cuadrante, junto con los bajos valores de V_{OC} y J_{SC} , nos indican que este dispositivo no funciona bien como célula solar y que además la presencia del Cr es el causante de esto. Este hecho es evidente si comparamos con la curva característica de la célula de referencia, ya que el único proceso que diferencia a ambas es la introducción de Cr. Por lo tanto, podemos concluir que el silicio tipo p supersaturado con Cr no es un material apto para fabricar células solares.

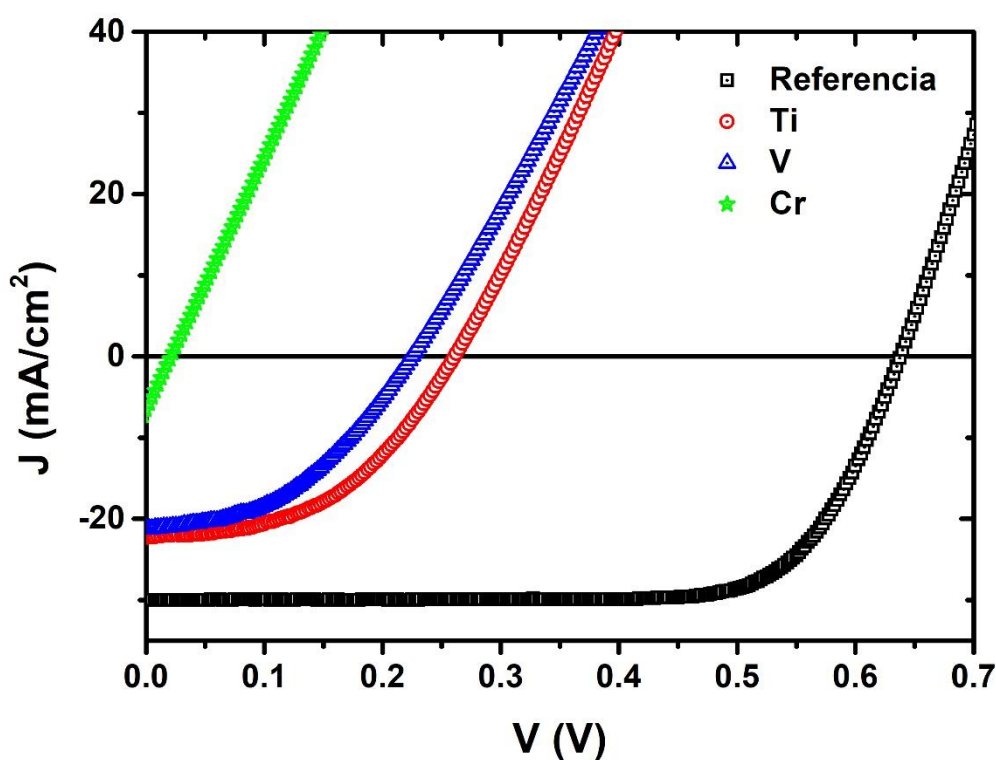


Figura 4.1 Características J-V en condiciones de iluminación de un sol de una célula HIT (negro), una célula HIT con Ti (rojo), con V (azul) y con Cr (verde).

En la misma figura 4.1 observamos que, tanto en la célula de silicio supersaturado con V, como en la de silicio supersaturado con Ti, se aprecia efecto fotovoltaico, se obtiene efecto el rectificante esperado y el factor de forma no es nulo. Este hecho es notable ya que indica que ambos materiales son aptos para su incorporación a una célula solar. Si comparamos estas curvas con la de la célula de referencia, nos encontramos con una disminución de los valores que definen la calidad de una célula solar. Concretamente, en la tabla IV.1 observamos que los valores característicos que presentan las células con material supersaturado son inferiores a las de la célula de referencia.

Podemos observar que la eficiencia pasa de estar por encima del 14% para la célula de referencia a estar en torno al 2-3% para las células de silicio supersaturado. Esta disminución tan importante es debido principalmente a una caída en la tensión de circuito abierto en las células de Si supersaturado, que se reduce alrededor de 2.5 veces con respecto a la de referencia. La disminución en los valores de J_{SC} y $F.F.$ no es tan pronunciado (J_{SC} se reduce en 1.4 veces y $F.F.$ en 1.7) aunque también se puede observar. Como se ha indicado anteriormente, este efecto solo puede ser causado por la incorporación del material supersaturado, ya que no hay ninguna otra diferencia entre los procesos de fabricación.

	J_{SC} (mA/cm²)	V_{OC} (mV)	F.F. (%)	Eff (%)
HIT 1 (1 cm ²)	30.01	638	75.04	14.36
HIT 2 (1 cm ²)	30.54	633	72.8	14.07
HIT 3 (1 cm ²)	30.32	638	71.65	13.85
HIT 4 (1 cm ²)	30.11	636	73.9	14.12
HIT 5 (4 cm ²)	26.92	635	74.1	12.62
Ti 1 (1 cm ²)	20.25	257	48.37	2.5
Ti 2 (1 cm ²)	21.02	259	44.3	2.4
Ti 3 (1 cm ²)	22.43	262	43.57	2.6
Ti 4 (1 cm ²)	22.24	261	46.7	2.74
Ti 5 (4 cm ²)	20.1	256	46.7	2.4
V 1 (1 cm ²)	20.86	224	43.7	2
V 2 (1 cm ²)	21.1	219	38.84	1.78
V 3 (1 cm ²)	21.28	220	38.93	1.8
V 4 (1 cm ²)	21.22	225	43.51	2.05
V 5 (4 cm ²)	20.1	224	42.42	1.9

Tabla IV.1 Valores característicos de las células solares analizadas.

Sin embargo, si analizamos la eficiencia cuántica externa (EQE) de las células nos encontramos con un resultado muy importante. En la figura 4.2 podemos observar la eficiencia cuántica externa de las mismas cuatro células que se presentaron en la figura 4.1. En la figura 4.2 a), en escala lineal, se presentan los resultados de EQE cuando iluminamos con fotones de energía mayor a 1 eV. En la figura b), en escala logarítmica, la región infrarroja de menos de 1 eV. Las medidas de la figura 4.2 a) se realizaron en el equipo QEX10 de PV Measurements y las medidas para energía *subgap* (figura 4.2 b) en con el monocromador TMc300 de Bentham ya que cada uno de estos equipos está optimizado en cada rango de energía. Al igual que se dedujo de las características J-V en iluminación, el primer resultado que debemos valorar es que la célula basada en silicio supersaturado con Cr presenta un resultado bajo de EQE en la región de energías superiores a 1 eV, lo que confirma el bajo rendimiento de esta célula solar en ese rango. En cuanto a las otras tres células, si comparamos las células de Ti y V con respecto a la HIT de referencia, se aprecia que se produce una disminución en la EQE (aunque no tan pronunciada como la de Cr) que es más notable en la región de mayor energía. La causa de este comportamiento es básicamente que existe una mayor recombinación superficial en las células solares con silicio supersaturado debido a la gran concentración de Ti o V en la parte frontal de la célula [7, 8]. A altas energías, como el Si tiene un coeficiente de absorción mayor, una mayor cantidad de fotones son absorbidos en la zona cercana a la superficie, y por lo tanto se incrementa la recombinación en el material supersaturado [7].

En cambio, si nos fijamos en la figura 4.2 b), nos encontramos con un resultado muy diferente: todas las células con material supersaturado tienen una EQE muy superior a la de la referencia. Como era de esperar, la célula HIT de referencia no presenta fotocorriente cuando la iluminamos con fotones de energía menor al *gap* del silicio. Sin embargo, las otras tres células presentan respuesta hasta longitudes de onda de 2500 nm, y en los casos del Ti y el V esa respuesta está hasta cuatro órdenes de magnitud por encima del nivel de ruido de la célula de referencia. Es importante comentar que fue necesario introducir un filtro externo al monocromador para poder medir bien el nivel de ruido de la célula de referencia (filtro paso alto a 1300 nm de Thorlabs). En las medidas sin ese filtro, en la célula de referencia presentaba una respuesta en el orden de 10^{-5} , que se dedujo que provenía de los órdenes superiores de difracción del monocromador. Es decir, aunque el monocromador estuviese configurado, por ejemplo, para emitir luz a 1600 nm, resultaba que emitía una pequeña cantidad a 800 nm (1.55 eV).

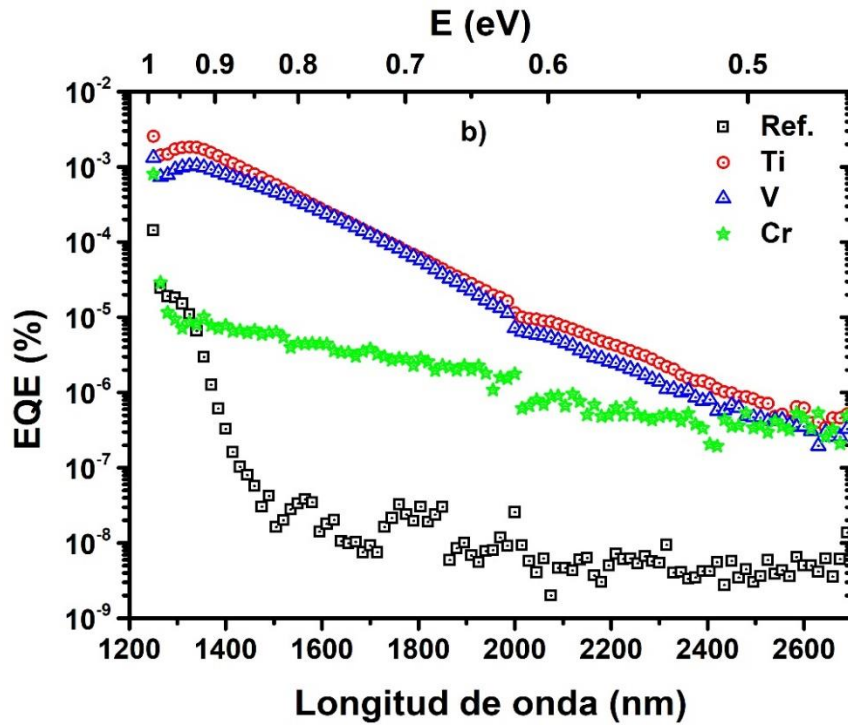
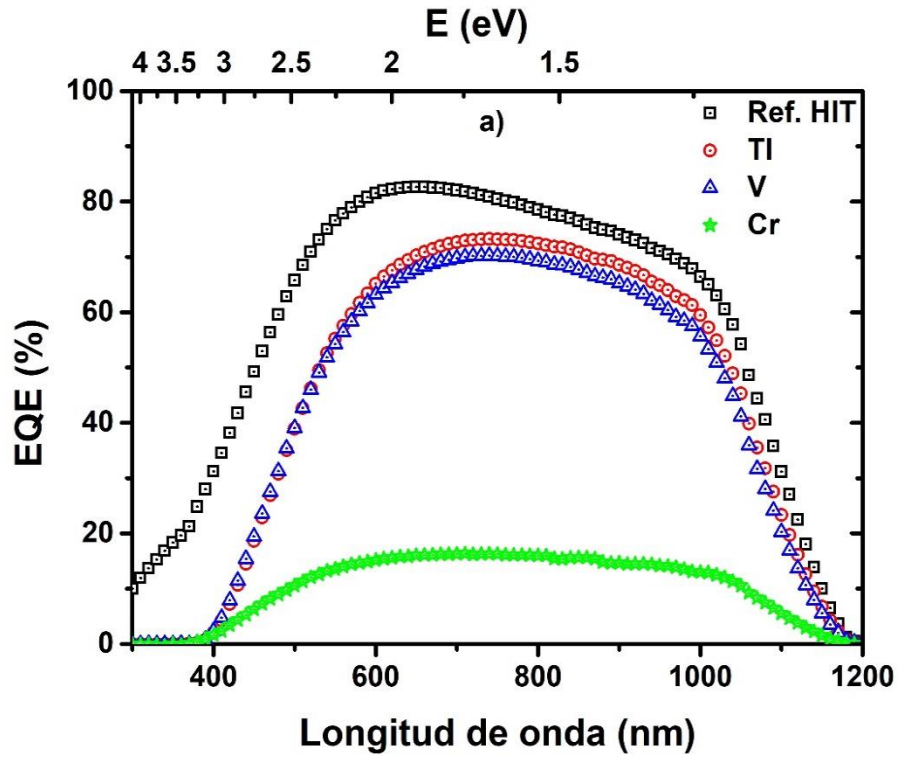


Figura 4.2 Eficiencia cuántica externa (EQE) de una célula HIT (negro), una célula HIT con Ti (rojo), con V (azul) y con Cr (verde). En a) se presenta la región de energía superior al gap del Si y en b) la de energía inferior.

Dado que el silicio es mucho más sensible a 800 nm que a 1600 nm, este armónico producía una corriente que ocultaba el resultado buscado. Al introducir este elemento la señal de la célula de referencia disminuyó hasta el nivel que se presenta en la figura 4.2 b), mientras que para las de material supersaturado permaneció en el mismo nivel exactamente que en las medidas sin filtro. Este resultado confirma que esa señal medida en dichas células está causada necesariamente por fotones de energía inferior al *gap* del Si.

Este resultado es el más importante sin duda, ya que incrementar la absorción de fotones con energía inferior al *gap* es el primer paso hacia el objetivo principal de esta tesis. No obstante, no se alcanza dicho aumento de eficiencia ya que la absorción por encima del *gap* disminuye, y por lo tanto la eficiencia final de la célula. Para poder diseñar una célula en la cual esto no ocurra y se logre aumentar la eficiencia, es necesario investigar en profundidad los procesos de conducción que ocurren en el dispositivo. Por ese motivo se han medido las curvas I-V de las células a diferentes temperaturas. En vista de los resultados obtenidos para la célula supersaturada con Cr, de aquí en adelante no se va a proseguir con su análisis. En cualquier caso, las curvas I-V de dicha célula presentan prácticamente el comportamiento de una resistencia, lo que impide obtener ningún resultado relevante de su análisis.

4.3 Caracterización eléctrica en oscuridad

En la figura 4.3 se presentan las medidas I-V de las distintas células para diferentes temperaturas desde 360 K hasta 220 K (dado que las figuras presentadas de aquí en adelante son de células de 1 cm², *J* e *I* coinciden numéricamente y por ese motivo se expondrán los resultados en términos de I-V en lo que resta de capítulo). En a) observamos las medidas para la célula de referencia, en b) para la célula con Ti y en c) para la de V. Para cada una de las células, la diferencia de temperatura entre medidas es de 20 K. Lo primero que debemos observar es la diferencia existente entre la célula de referencia y las dos de silicio supersaturado. Se aprecia que, en inversa la corriente es varios órdenes de magnitud inferior, lo que nos da una primera idea de la buena calidad de la célula de referencia.

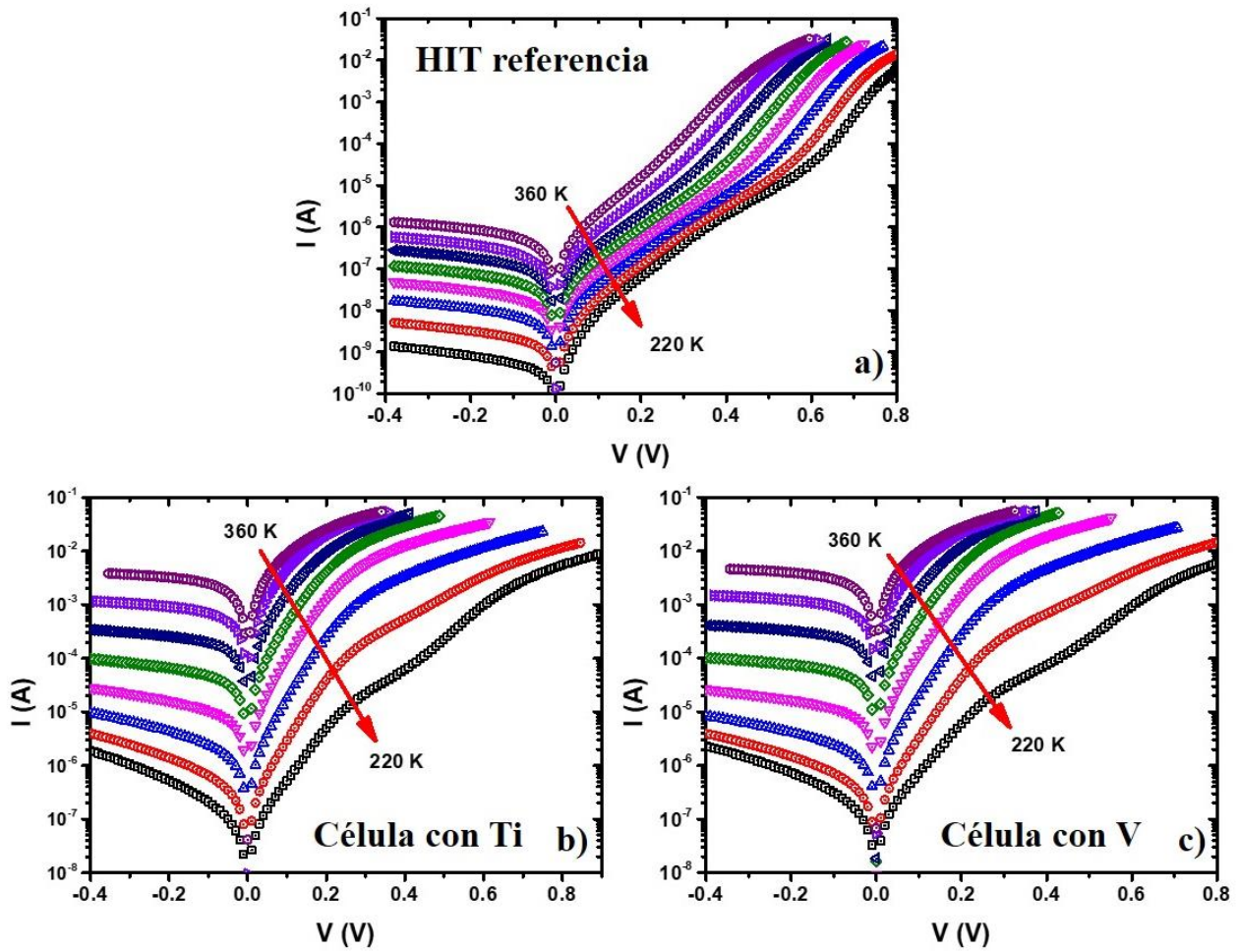


Figura 4.3 Medidas I-V en oscuridad en el rango de temperaturas desde 360 K hasta 220 K para: a) célula de referencia, b) célula con Ti y c) célula de V. En cada gráfica, entre medidas consecutivas, hay una diferencia de temperaturas de 20 K.

En cuanto a la polarización en directa, también existe una diferencia notable entre las células con silicio supersaturado y la de referencia. El primer comportamiento llamativo es que la corriente en las células de Ti y V es muy superior que en la célula de referencia. Por ejemplo, a 360 K y $V = 0.1$ V observamos que la corriente de la célula HIT está en torno a $I = 2 \cdot 10^{-6}$ A mientras que para la célula de Ti tenemos $I = 2 \cdot 10^{-2}$ A.

Observando más en detalle la figura 4.3 a) se distinguen dos procesos diferentes de conducción, que ocurren en paralelo y que tienen un comportamiento exponencial (lineal en la representación logarítmica de la figura). Este comportamiento es el esperado según el modelo habitual para células solares de dos diodos en paralelo [9, 10]. En cambio, en b) y c) no es tan evidente que este modelo pueda ajustar el comportamiento de las curvas, ya que su forma es más compleja. En ellas se observa un comportamiento

exponencial a bajas polarizaciones, pero según se aumenta la tensión aparece un mecanismo que lo limita.

4.3.1 Célula HIT de referencia

Para lograr entender qué está ocurriendo en las células vamos a analizar cada una de ellas de manera independiente. En la figura 4.4 se presentan las medidas I-V en polarización directa (puntos) y el ajuste al modelo de los dos diodos presentado en el capítulo II (eq. II.22) de la célula HIT de referencia [9] (aquí se presenta en términos de corriente I en vez de densidad de corriente).

$$I = I_{0,1}(T)[e^{A_1(T)(V-IR_S)} - 1] + I_{0,2}(T)[e^{A_2(T)(V-IR_S)} - 1] + \frac{V-IR_S}{R_{Shunt}} \quad (\text{II.22})$$

$$I_{0,i} = I_{0,0,i} \cdot e^{\frac{-E_{a,i}}{kT}} \quad A_i(T) = \frac{q}{n_i kT} \quad (\text{II.23})$$

En la ecuación anterior observamos que la pendiente A es inversamente proporcional al factor diodo, y que el término preexponencial en II.22 tiene a su vez un comportamiento exponencial con la temperatura.

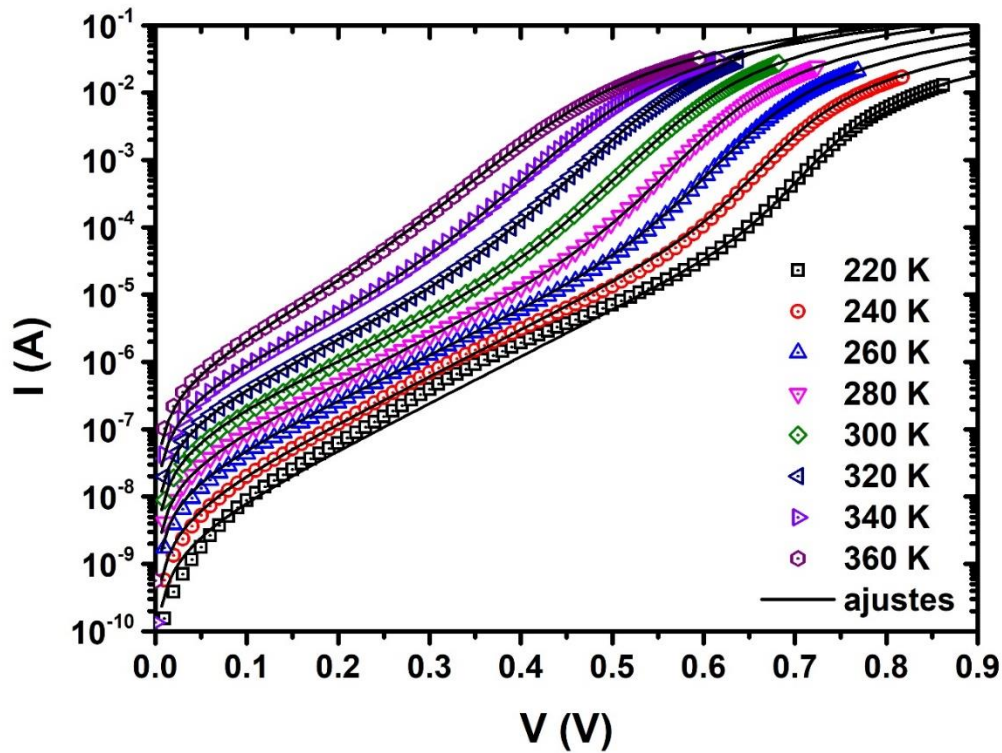


Figura 4.4 Medidas I-V en oscuridad (puntos) y ajustes al modelo de los dos diodos (líneas) de una célula de referencia.

En la figura apreciamos que los ajustes son muy buenos en todo el rango de temperaturas, aunque a 220 K aparecen algunas desviaciones. La resistencia en serie obtenida en todo el rango de temperaturas está comprendida entre 1.5 y 6 Ω , mientras que no se observó ningún efecto de resistencia en paralelo

Como ya se ha comentado previamente se observan dos pendientes diferentes en las curvas (sin contar con el efecto de la resistencia serie a altas corrientes) que están asociadas a dos procesos de conducción diferentes y que ocurren en paralelo. De dichos ajustes obtenemos los valores de los parámetros que nos van a definir el proceso dominante de conducción en cada zona de polarización.

En la figura 4.5 podemos observar el factor diodo del proceso que ocurre a bajas polarizaciones (subíndice 1) y del proceso de altas polarizaciones (subíndice 2). Vemos como el proceso 2 permanece constante en torno al valor de $n_2 = 1.18 \pm 0.05$ en todo el rango de temperaturas analizado. En cambio, el proceso 1 tiene una dependencia clara con la temperatura, aumentando desde 2.38 a 360 K hasta 3.3 a 220 K.

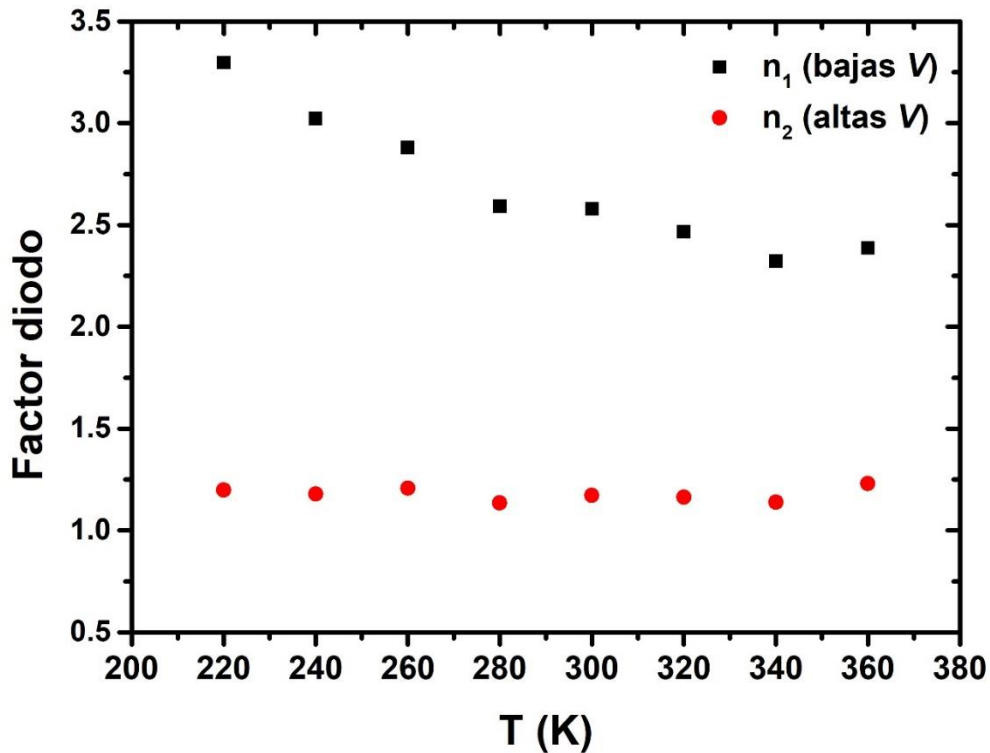


Figura 4.5 Factor diodo obtenido para los dos procesos de conducción observados en la figura 4.4, en función de $(1000/T)$.

En cuanto al factor preexponencial o corriente inversa de saturación, en la figura 4.6 se presenta su valor obtenido del modelo (puntos) y también el ajuste a la ecuación II.23 (líneas) [9]. En rojo se presentan los resultados para el proceso 2 (altas tensiones de polarización) y en negro el proceso 1 (bajas tensiones de polarización). Del ajuste de esas corrientes inversas de saturación a la ecuación II.23 se han obtenido las energías de activación de cada uno de los procesos. Para el proceso 1 hemos obtenido $E_{a,1} = 0.27$ eV y para el 2 $E_{a,2} = 1.05$ eV.

Con esta información ya somos capaces de hacer una primera hipótesis de qué procesos de transporte son los que dominan la conducción en la célula de referencia. El proceso a altas polarizaciones, que hemos definido como 2, tiene un factor diodo constante y próximo a 1, que es el valor ideal del proceso de difusión [9]. Además, la energía de activación tiene un valor muy próximo al valor del *gap* del silicio (1.12 eV [11]), que es lo esperado en este tipo de procesos.

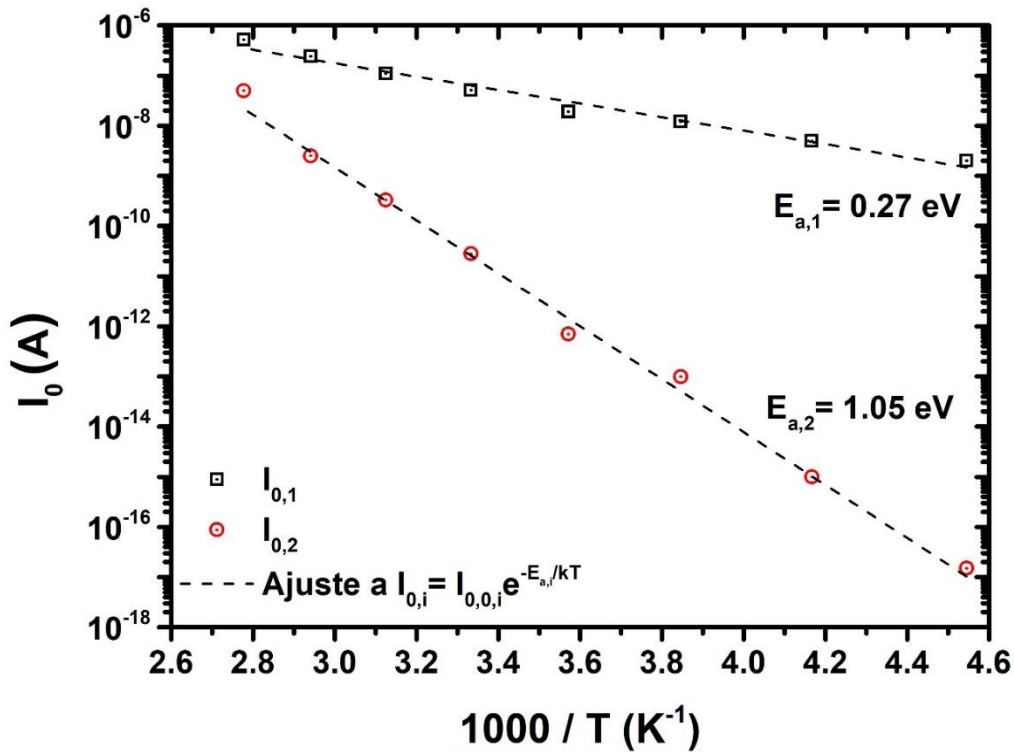


Figura 4.6 Corriente inversa de saturación obtenida para los dos procesos de conducción observados en la figura 4.4, en función de $(1000/T)$. Podemos observar asimismo las dos energías de activación obtenidas de los ajustes.

El segundo proceso de conducción, el que ocurre a bajas polarizaciones, presenta un factor de idealidad claramente dependiente con la temperatura y mayor de 2 en todo el rango estudiado. La energía de activación asociada a este proceso es de 0.27 eV. Es interesante notar que este proceso a bajas polarizaciones ha generado gran controversia en la comunidad científica que ha analizado las células HIT. Por un lado existen estudios que hablan de un proceso túnel en este rango [12-15], que viene caracterizado principalmente por un valor constante de la pendiente $A_I(T)$ en la ecuación II.22 y una energía de activación inferior a 0.45 eV [9]. Por otro lado, otros autores han observado un proceso de generación/recombinación con un factor de idealidad de 2 y una energía de activación de la mitad del *gap* del semiconductor [16, 17]. En el caso de nuestras células, el proceso que observamos seguramente está relacionado con algún tipo de túnel, ya que la pendiente A_I es constante con la temperatura (el factor diodo es inversamente proporcional a T) y la energía de activación no se corresponde con la mitad del *gap* de ninguno de los semiconductores presentes en la estructura [11]. Este tipo de proceso está referido en células HIT como multitunneling [9, 12, 18] y se da entre la banda de valencia de uno de los semiconductores y la banda de conducción del otro. Normalmente, los portadores logran hacer túnel banda-banda mediante estados disponibles en la intercara o en el *gap* del semiconductor amorfo [19]. En el caso de que además de túnel exista recombinación, se habla de túnel MTCE (*multitunneling capture emission*) [12], aunque no parece ser el proceso que se observa en nuestras muestras, ya que la energía de activación suele ser superior al valor obtenido (entre 0.35 y 0.55 eV [9]). Por otro lado, los valores de energía de activación relacionados con procesos túnel a través de las barreras propias de la heterounión (las barreras que aparecen entre las bandas en la intercara), típicamente son inferiores a 0.1 eV [12], lo que parece indicar que tampoco estamos observando este tipo de proceso. Por todo esto, el proceso que se observa a bajas tensiones en la célula HIT de referencia parece estar relacionado con un túnel entre la banda de valencia del c-Si tipo p y la banda de conducción del a-Si tipo n.

4.3.2 Células solares de silicio supersaturado

El siguiente paso es realizar el mismo análisis para las células solares de silicio supersaturado. Como ya hemos comentado, en la figura 4.3 podemos observar que las medidas son totalmente diferentes a la célula de referencia. Para extraer la mayor información posible de lo que ocurre en estas células, vamos a intentar desgranar uno a uno los diferentes comportamientos que tiene la característica I-V e intentar entender los

procesos de transporte eléctrico asociados a cada uno de ellos. Como primer paso, vamos a identificar los cambios de pendiente que aparecen en las medidas e identificar las regiones de pendiente constante con diferentes mecanismos de conducción. En el caso anteriormente analizado de la célula HIT, cada una de las dos regiones de pendiente constante se han identificado con cada uno de los diodos del modelo. Como en el caso de las células con material supersaturado las curvas tienen un comportamiento diferente, vamos a aplicar un procedimiento diferente.

Para analizar en profundidad los cambios de la pendiente, representamos la derivada del logaritmo neperiano de la corriente con respecto a la tensión $\left(\frac{d(\ln I)}{dV}\right)$, en función de la tensión [20]. En la figura 4.7 podemos observar esta representación para la célula con material supersaturado con Ti a diferentes temperaturas. A modo de comparación, se ha introducido en la figura, el mismo cálculo para la célula HIT de referencia medida a 280 K (línea roja). Para poder comparar correctamente, comencemos analizando esta última. Entre 0 y 0.1 V, observamos como la pendiente sufre una disminución brusca, que está relacionada con el término -1 de la expresión de la corriente (ecuación II.22). La región de pendiente constante entre 0.1 V y 0.4 V, se asocia a un mecanismo de conducción con un comportamiento exponencial. En concreto, el diodo que estamos observando en esta zona es el diodo de bajas polarizaciones de factor de idealidad n_1 . Para tensiones entre $V = 0.4 \text{ V} - 0.55 \text{ V}$ la pendiente aumenta hasta un máximo situado en $A = 30 \text{ V}^{-1}$. En este caso, también asociamos el máximo a un mecanismo de conducción exponencial, aunque no se observe un valor constante en la pendiente. El motivo de que no se mantenga constante es, que para polarizaciones superiores a 0.6 V, lo que observamos es el efecto de la resistencia serie. Es decir, si no hubiera resistencia serie, la pendiente permanecería constante en el valor de $A = 30 \text{ V}^{-1}$. De este modo observamos que en la figura 4.7 existen tres regiones diferentes para la célula HIT de referencia, que asociamos a dos mecanismos diferentes de conducción (dos diodos) y un proceso limitador de la corriente (R_s).

En general, una disminución en la pendiente, está necesariamente relacionada con un proceso que limita el paso de corriente. Para analizar el comportamiento de las células de silicio supersaturado, es importante tener esto en mente.

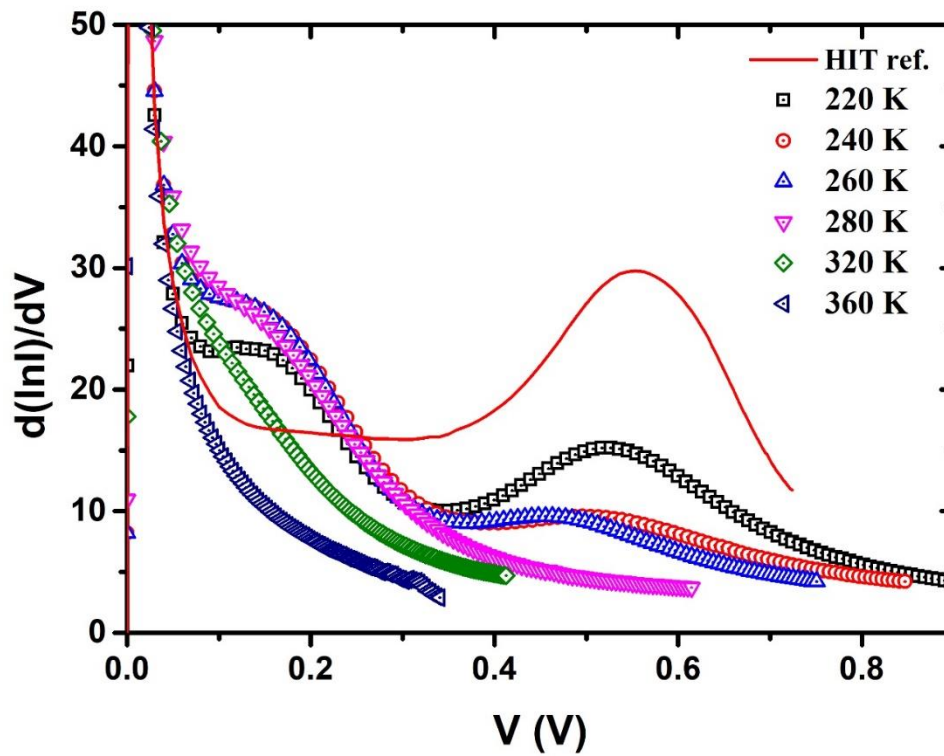


Figura 4.7 Representación de $\left(\frac{d(\ln I)}{dV}\right)$ en función de la tensión, para la célula de titanio a diferentes temperaturas (puntos). Se ha introducido la curva de una célula HIT de referencia medida en oscuridad a 280 K para comparar (línea roja).

En las medidas a altas temperaturas (de 360 K a 320 K) de la célula de material supersaturado de la figura 4.7, lo único que se observa es una disminución en la pendiente a medida que aumenta la tensión de polarización, y no aparecen zonas de valor constante. Esto ocurre porque a estas temperaturas, la corriente es muy alta y solo se observa el efecto de la resistencia serie (ver figura 4.3 b).

En las curvas medidas a menor temperatura de la figura 4.7, se observa una zona de pendiente constante para polarizaciones entre $0.1 \text{ V} < V < 0.2 \text{ V}$. Como hemos visto previamente, esto indica que en ese rango lo que estamos observando es un proceso exponencial (un diodo). Según va aumentando la tensión, entre $0.1 \text{ V} < V < 0.2 \text{ V}$, la pendiente disminuye. Como hemos explicado, esta disminución está causada por un elemento que limita el paso de corriente. Sin embargo, al contrario que para la célula HIT de referencia, esta limitación no es consecuencia de la R_s . Para llegar a esta conclusión debemos fijarnos en el comportamiento de la característica a $T = 220 \text{ K}$: por encima de 0.4 V la pendiente vuelve a aumentar (incluso a $T = 260 \text{ K}$ y $T = 240 \text{ K}$ también se observa levemente). Esto implica que la limitación de corriente que se observa entre $0.2 < V <$

0.35, no afecta a toda la corriente que circula por la célula. En otras palabras, entre $0.1 \text{ V} < V < 0.2 \text{ V}$, estamos observando un proceso de conducción de tipo exponencial (uno de los diodos) que tiene un elemento en serie que limita la corriente que pasa por esa rama del modelo. Para polarizaciones superiores a 0.4 V , observamos un segundo proceso exponencial (el otro diodo), que no se ve afectado por el efecto de limitación anteriormente propuesto, y que por lo tanto está en paralelo a este. Finalmente, el efecto de la R_s se aprecia en estas células (y estas temperaturas) para $V > 0.6 \text{ V}$, del mismo modo que se había observado en la célula HIT de referencia.

Por lo tanto, lo que parece ocurrir es que a bajas temperaturas aparece un elemento que limita la corriente que circula por una sola de las ramas del modelo de los dos diodos en paralelo. A modo de hipótesis se presenta un nuevo modelo en la figura 4.8 b) en el cual se ha introducido un nuevo elemento que hemos denominado E_1 . Como podemos observar en el modelo, dicho elemento solo afecta a la corriente que circula por la rama del diodo D_1 mientras que la R_s afecta a la corriente total. Un modelo similar ha sido propuesto en células de heterounión en donde el elemento E_1 es una resistencia que se denomina de inyección (R_{inject}) [20].

Dado el comportamiento descrito anteriormente, para entender mejor los mecanismos que gobiernan la conducción en las células con material supersaturado, vamos a dividir el análisis en dos regiones diferentes: altas y bajas temperaturas. En el rango de altas temperaturas ($280 \text{ K} < T < 360 \text{ K}$) la corriente que circula por la célula es alta y sólo se observa un único diodo (comportamiento exponencial) con una resistencia en serie.

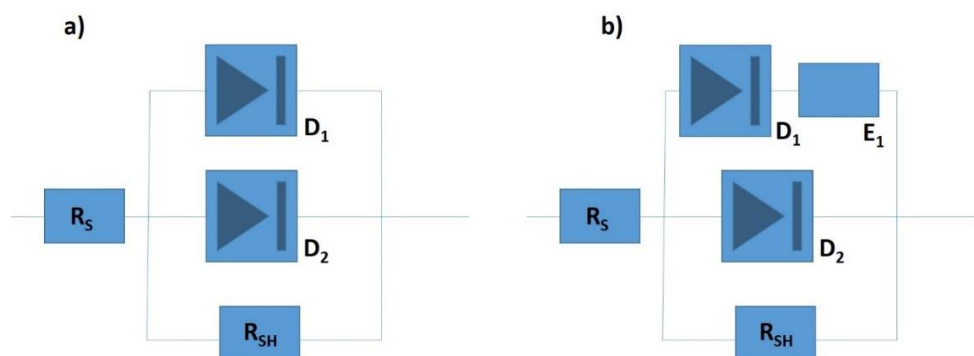


Figura 4.8 En a) podemos observar el clásico modelo de los dos diodos en paralelo y en b) el mismo modelo con un elemento más en serie con el diodo 1. El elemento E_1 puede ser una resistencia, un diodo o limitación por carga espacial.

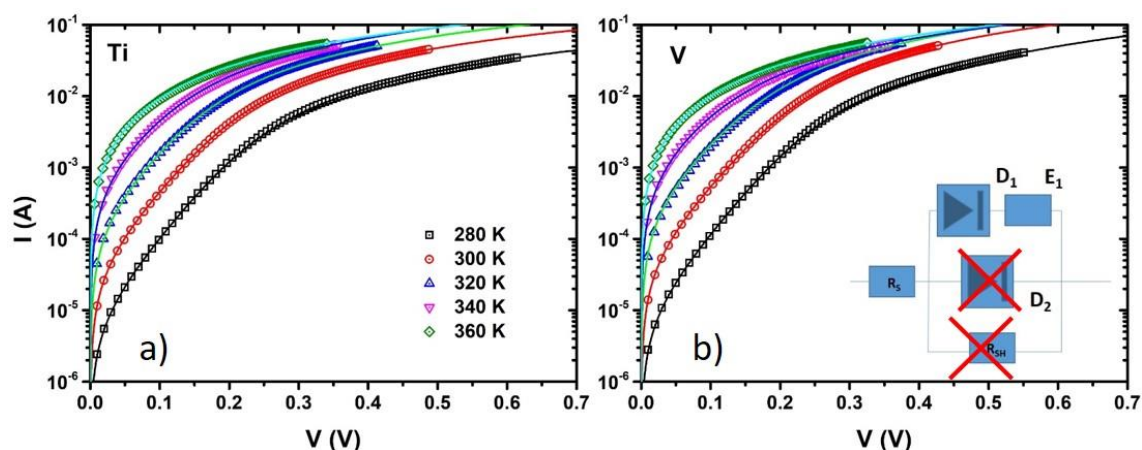


Figura 4.9 Medidas experimentales I-V en condiciones de oscuridad y ajustes al modelo de la ecuación II.22 de dos células de silicio supersaturado: a) Ti y b) V. Para ajustar el modelo en el rango de temperaturas (280 – 360 K), es necesario suponer que solo existe corriente por una de las ramas del modelo. Tanto la leyenda, como el circuito equivalente son válidas para a) y b).

En la figura 4.9 observamos las características I-V en este rango de temperaturas y los ajustes al modelo para las células de V y Ti. El primer hecho notable es que en dicho ajuste no circula corriente por la rama del diodo D_2 ni por la rama de la resistencia paralelo. Apreciamos la casi perfecta coincidencia entre las medidas experimentales y los ajustes, lo cual es muy notable dada la simplicidad del modelo y las pocas variables de ajuste (Dos variables: una para la exponencial y la otra para R_s). En la tabla IV.2 se presenta el factor diodo, la corriente inversa de saturación y la resistencia serie obtenidas para cada una de las células.

En la tabla observamos que los valores obtenidos del ajuste son muy similares en ambas células. Los valores de factor de idealidad y de corriente inversa de saturación del diodo siguen la misma tendencia en ambos casos y los valores son prácticamente iguales. Por lo tanto, es muy probable que en ambas células el proceso de conducción que provoca ese comportamiento sea el mismo independientemente del elemento, Ti o V. En cuanto a la resistencia serie, obtenemos un valor medio de $R_s = 4.92 \, \Omega$ para la célula con Ti y $R_s = 3.63 \, \Omega$ para la célula con V. Estos valores no son excesivamente altos teniendo en cuenta la complejidad de la estructura fabricada. Acorde con estos resultados, parece que el proceso de conducción que definen no depende del tipo de átomo usado para fabricar el material supersaturado.

T (K)	Titanio			Vanadio		
	n_1	I_0 (A)	R_s (Ω)	n_1	I_0 (A)	R_s (Ω)
280	1.53	7.50E-06	9	1.53	8.50E-06	5.70
300	1.51	4.00E-05	4.75	1.55	5.00E-05	2.90
320	1.39	1.50E-04	3.75	1.51	2.40E-04	2.7
340	1.37	6.00E-04	3.25	1.42	8.00E-04	3.25
360	1.24	2.10E-03	3.85	1.34	2.70E-03	3.6

Tabla IV.2 Valores obtenidos del ajuste de la figura 4.9 de las características I-V para las células de silicio supersaturado.

Como ya se mostró anteriormente, mediante el ajuste de la corriente inversa de saturación a la expresión II.23, podemos obtener la energía de activación de dicho proceso. En la figura 4.10 se presentan dichos ajustes y los valores obtenidos para cada uno de los elementos supersaturados: $E_a(Ti) = 0.61$ eV y $E_a(V) = 0.62$ eV. La coincidencia de estos dos valores apunta del mismo modo a que el proceso de conducción a temperaturas superiores a 280 K es el mismo en ambos casos. Además, este valor de la energía de activación no concuerda con ninguno de los obtenidos en el análisis de la célula HIT de referencia, lo que indica que el proceso observado está relacionado con la capa supersaturada. Además, el hecho de que la corriente haya aumentado en las células con material supersaturado, apunta a la aparición de un nuevo camino de conducción para la corriente. El valor de 0.61-0.62 eV está muy cercano a la mitad del *gap* del silicio ($E_g/2 = 0.56$ eV) [21] lo que podría estar indicándonos que es un proceso de recombinación en la zona de carga espacial [9], aunque el valor del factor de idealidad debería estar más próximo a 2.

Las medidas I-V a temperaturas inferiores presentan un comportamiento diferente. Como hemos visto en la figura 4.7, en este rango sí se observan dos comportamientos exponenciales, un elemento limitador de corriente en serie con uno de ellos y la resistencia serie de la célula. Para ajustar estas medidas se ha propuesto el modelo completo de la figura 4.8 b), que incluye dicho elemento en serie. Los posibles elementos que pueden representar la limitación de corriente E_1 son: una resistencia, un diodo o un modelo de limitación por carga espacial.

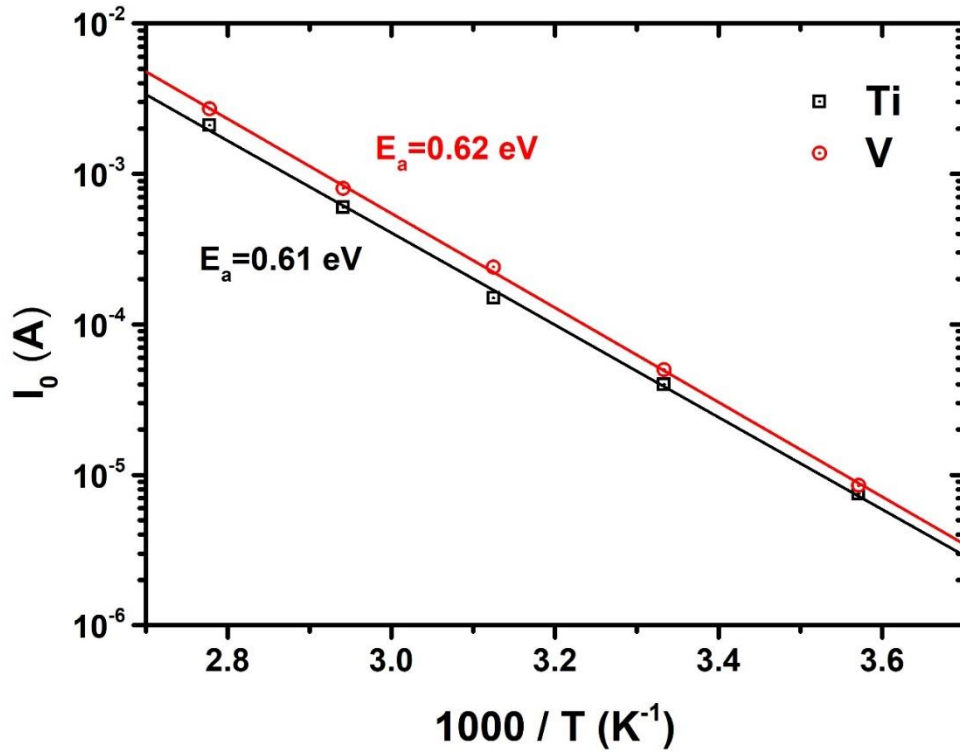
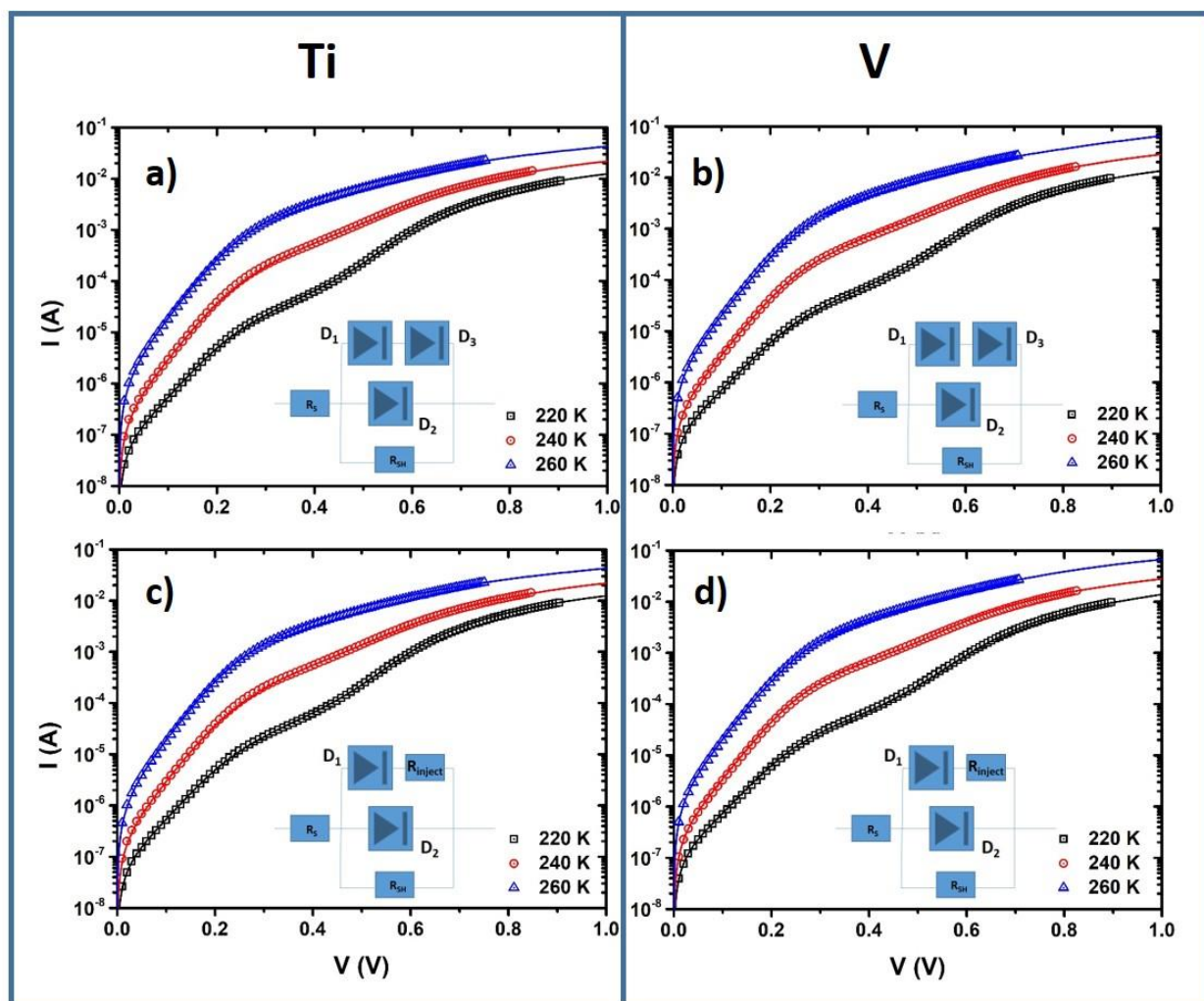


Figura 4.10 Corriente inversa de saturación en función de $1000/T$ del proceso de conducción observado a altas temperaturas

La expresión del modelo de limitación de corriente por carga espacial es [10, 22]:

$$I = KV^m \quad \text{IV.1}$$

En donde K depende del grosor de la región que limita, de la distribución de trampas y de la conductividad, y m es una constante mayor a 2 [10]. En concreto Rose [22] define ese valor como $m = (T_c/T) + 1$ para $T_c > T$, en donde T_c es una temperatura característica, y $m = 2$ si $T_c < T$ (que es el valor cuando las trampas son superficiales). Esta limitación para el valor de m es definitiva para descartar que el elemento E_I sea limitación por carga espacial ya que no es posible ajustar las medidas usando valores de m iguales o superiores a 2. El mejor ajuste sin ninguna duda es usando un valor de $m = 1$, que como se puede extraer de la ecuación IV.1 es el comportamiento de una resistencia. Los ajustes de las características I-V, utilizando una resistencia o un diodo como elemento limitador de la corriente se presentan en las gráficas de la figura 4.11 para el Ti y el V. Lo primero que se debe reseñar es la calidad de los ajustes para ambas células, usando los dos modelos. Cualquiera de los dos modelos ajusta perfectamente los datos experimentales, lo que dificulta decidir qué modelo es el correcto. Por ese motivo vamos a valorar cuál de ellos tiene un significado físico coherente.



		Titanio						Vanadio					
Modelo 3 diodos	T (K)	$I_{0,1}$ (A)	n_1	$I_{0,2}$ (A)	n_2	$I_{0,3}$ (A)	n_3	$I_{0,1}$ (A)	n_1	$I_{0,2}$ (A)	n_2	$I_{0,3}$ (A)	n_3
	220	2.60E-08	1.88	1.00E-09	2.23	4.50E-05	6.00	3.0E-08	1.88	1E-09	2.26	6E-05	6.00
	240	1.80E-07	1.73	4.00E-09	2.04	4.50E-04	7.00	2.0E-07	1.73	4E-09	2.04	8E-04	6.00
	260	1.20E-06	1.57	-	-	3.00E-03	9.50	1.5E-06	1.65	-	-	9E-03	5.00
Modelo R_{inj}	T (K)	$I_{0,1}$ (A)	n_1	$I_{0,2}$ (A)	n_2	R_{inj} (Ω)		$I_{0,1}$ (A)	n_1	$I_{0,2}$ (A)	n_2	R_{inj} (Ω)	
	220	2.0E-08	1.82	8E-09	2.64	3330		3.0E-08	1.88	7E-09	2.64	2500	
	240	1.5E-07	1.67	9E-09	2.1	250		2.0E-07	1.73	7E-09	2.04	167	
	260	1.2E-06	1.59	1E-08	1.72	25		1.5E-06	1.65	1E-08	1.72	17	

Figura 4.11 Características I-V medidas en oscuridad, y sus ajustes a dos modelos diferentes para las células de Ti y de V. En la tabla se presentan los valores obtenidos de los ajustes.

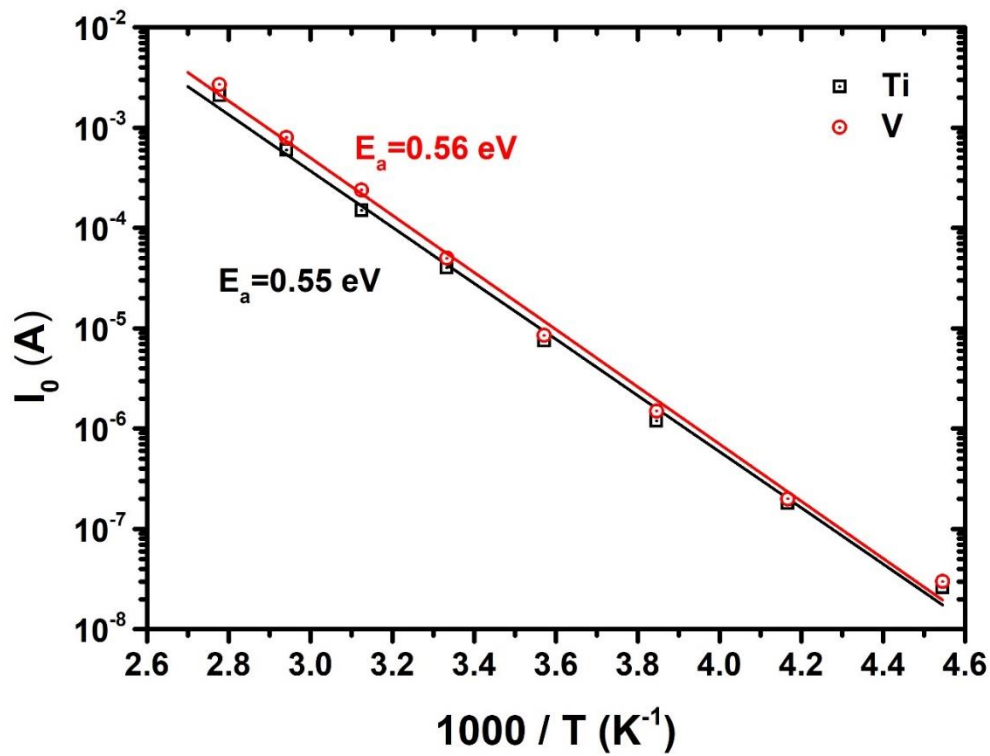


Figura 4.12 Corriente inversa de saturación del diodo 1 en función de $1000/T$ para las dos células de silicio supersaturado y ajuste a la ecuación II.23.

Recordemos que a alta temperatura solo observábamos un proceso exponencial y una resistencia serie. Ese proceso continúa observándose a bajas temperaturas, tal y como se observa en la tabla de la figura 4.11. El proceso que hemos denominado con subíndice 1 de los ajustes ahí presentados, se corresponde claramente con dicho proceso observado a altas temperaturas. Por un lado, el factor diodo está comprendido entre $1 < n_1 < 2$ en todo el rango de temperaturas de 360 a 220 K, y por otro lado el ajuste de la corriente inversa de saturación presentado en la figura 4.10 se extiende perfectamente hasta bajas temperaturas (figura 4.12). La inclusión de estos tres puntos solo cambia el valor de la energía de activación mínimamente. Además, este proceso, el único que se observa en todo el rango de temperaturas, es el que tiene un elemento de limitación de la corriente que se activa al bajar la temperatura. Este proceso de limitación es debido al material supersaturado, ya que no se observa en la célula de referencia.

Por otro lado, es interesante analizar el comportamiento de la R_{inject} . Muchos de los procesos de conducción en semiconductores tienen una dependencia exponencial tipo Arrhenius con la temperatura. Dicha dependencia para la conductancia viene definida por la expresión [23]:

$$G = G_0 e^{-E_a/KT}$$

IV.2

Si definimos $G_{inject} = 1/R_{inject}$, y representamos $\ln(G_{inject})$ frente a $1000/T$ (figura 4.13) observamos que la R_{inject} obtenida del ajuste, cumple la ecuación IV.2 y se obtiene un valor de energía de activación de $E_a = 0.61$ eV para el vanadio y $E_a = 0.59$ eV para el titanio. Lo que indica de nuevo que la barrera que provoca la limitación no depende de la impureza, algo que ya se había observado en material supersaturado en silicio tipo n [23]. En cuanto al origen de la barrera, es complicado dar una respuesta concluyente con los datos que disponemos.

Finalmente, y también a bajas temperaturas, se observa otro camino de conducción, que está en paralelo con el diodo 1 y que no se ve afectado por el proceso limitador de la corriente, aunque sí por la resistencia serie. Este último proceso es el más difícil de caracterizar ya que solo se observa bien definido a 220 K y mínimamente a 240 K. No obstante, tiene también un comportamiento exponencial, y un valor de factor de idealidad de $n_2 = 2.15$ que sugiere un comportamiento típico de recombinación.

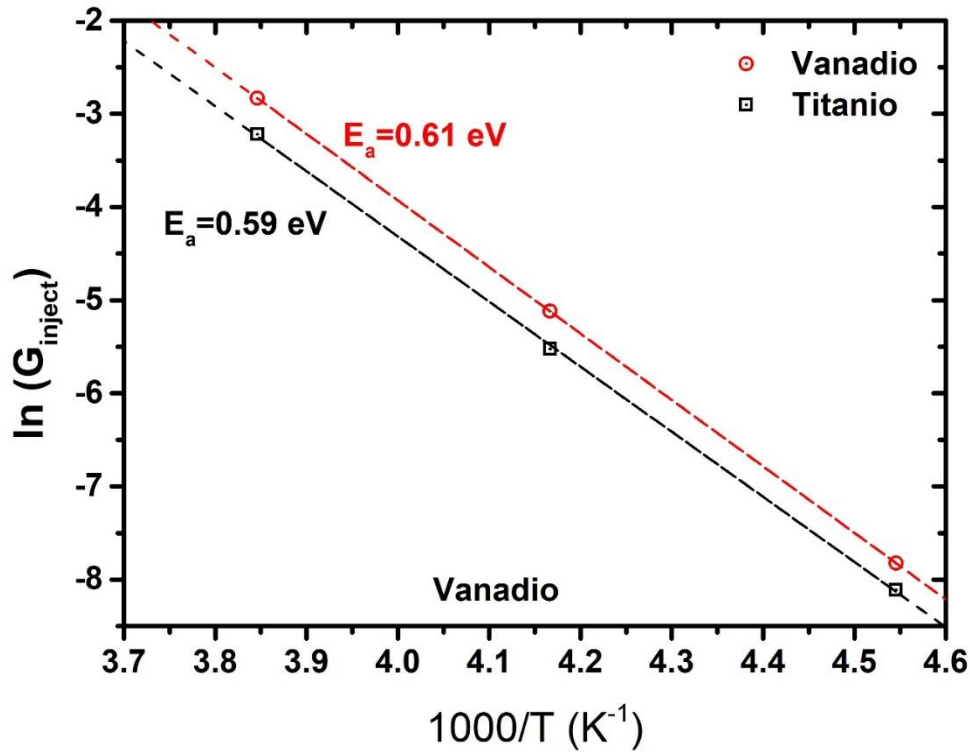


Figura 4.13 Representación de $\ln(G_{inject})$ frente a $1000/T$, en donde $G_{inject} = 1/R_{inject}$. La línea discontinua es el ajuste a la ecuación IV.2.

4.4 Caracterización en condiciones de iluminación

El análisis en condiciones de iluminación es muy importante para entender el funcionamiento de las células solares. Como hemos visto, las células de silicio supersaturado tienen respuesta *subgap* a temperatura ambiente mientras que la célula de referencia no la tiene. Este es sin duda el principal resultado de este tipo de células, ya que confirma que se están aprovechando los fotones de menor energía, que es el primer paso hacia la consecución de un aumento en la corriente fotogenerada. Para entender cuál es el proceso de fotogeneración en una célula de silicio supersaturado, se han analizado las curvas I-V en iluminación a diferentes temperaturas (figura 4.14). En dicha figura hay que tener en cuenta que el nivel de iluminación es inferior a 1 sol y por ese motivo la corriente de cortocircuito es muy baja. También, si nos fijamos en la curva medida a 300 K y la comparamos con la curva de vanadio de la figura 4.1 (medida a la misma temperatura, pero a 1 sol de intensidad de iluminación) apreciamos que la tensión de circuito abierto también es menor. Para la célula medida a 1 sol obtenemos $V_{OC} = 0.22$ V mientras que en la figura 4.14 vemos que se reduce a $V_{OC} = 0.11$ V. Si hacemos la misma comparativa en la célula de referencia, nos encontramos con la misma diferencia de 0.11 V. Sin embargo, para entender los mecanismos que gobiernan la conducción en las células este hecho no es relevante.

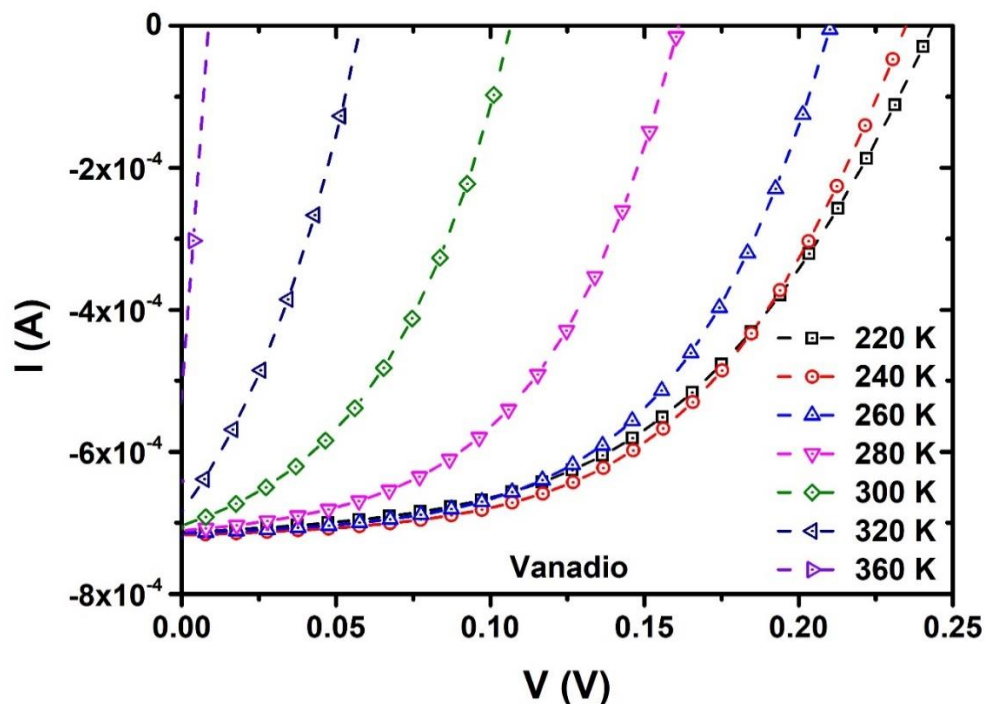


Figura 4.14 Curvas I-V bajo iluminación de la célula solar con silicio supersaturado de V.

Como es propio del funcionamiento de una célula solar clásica, la corriente fotogenerada es una corriente constante (depende del nivel de iluminación) que circula en la misma dirección que la corriente inversa. El modelo de los dos diodos en paralelo completo, teniendo en cuenta la corriente fotogenerada, viene dado por [20]:

$$I_{ilum} = I(T)[e^{A_1(T)(V-IR_S)} - 1] + I_{0,2}(T)[e^{A_2(T)(V-IR_S)} - 1] + \frac{V-IR_S}{R_{shunt}} - I_{ph} \quad \text{IV.3}$$

Según esta ecuación, la característica I-V medida en iluminación es la misma característica medida en oscuridad, pero desplazada al cuarto cuadrante un valor constante I_{ph} . Es decir, según las ecuaciones IV.3 y II.22, si calculamos $I_{ilum}+I_{ph}$ y lo representamos en función de V, deberíamos obtener la I-V medida en oscuridad. Para obtener $I_{ilum}+I_{ph}$ a cada una de las temperaturas, se ha supuesto $I_{ph}=I_{sc}$, (diferente para cada temperatura). Los resultados obtenidos de hacer esta operación para la célula con V y con Ti, se han representado en puntos en la figura 4.15, en donde también se han representado las características I-V medidas en oscuridad, en líneas. Como podemos observar, la célula de Ti presenta resultados muy similares a la de V, por ese motivo sólo nos referiremos al V de aquí en adelante aunque el análisis y las conclusiones sean válidas para ambas. El resultado más llamativo es que para temperaturas de 360 K a 280 K, las medidas en iluminación (tras sumar I_{sc}) y las medidas en oscuridad coinciden perfectamente. Como hemos comentado previamente, que coincidan es el resultado esperado según el modelo. Sin embargo, en el rango de bajas temperaturas ya no observamos lo mismo. Al sumar la I_{sc} ya no obtenemos los mismos valores de corriente obtenidos en las medidas en oscuridad. Este resultado solo puede ser consecuencia de que en las medidas en iluminación existe un efecto adicional aparte de la generación de portadores, que contribuyen a I_{ph} , que está afectando a los mecanismos observados en oscuridad. Sin duda este hecho es muy notable y es consecuencia de la incorporación a la estructura de la célula del material supersaturado.

También en la figura 4.15 observamos que las medidas de $I_{ilum} + I_{sc}$ a bajas temperaturas coinciden desde 260 a 220 K entre sí, a bajas tensiones (hasta 0.3 V). En las medidas en oscuridad esto no ocurre. Este resultado podría estar indicándonos que en el entorno de $T = 260$ K el proceso que domina el transporte de la corriente en iluminación se estabiliza y deja de disminuir con la temperatura. Además, esta temperatura es la misma a la cual se empieza a observar el elemento limitante de la corriente en las medidas en oscuridad, que aparece en serie con uno de los diodos.

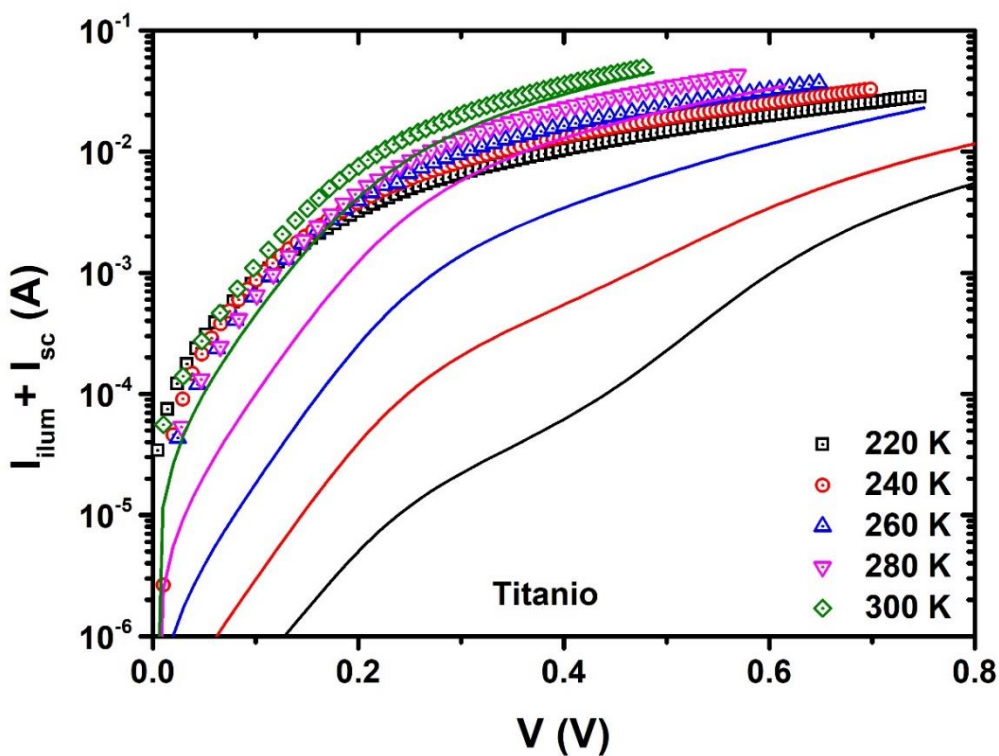
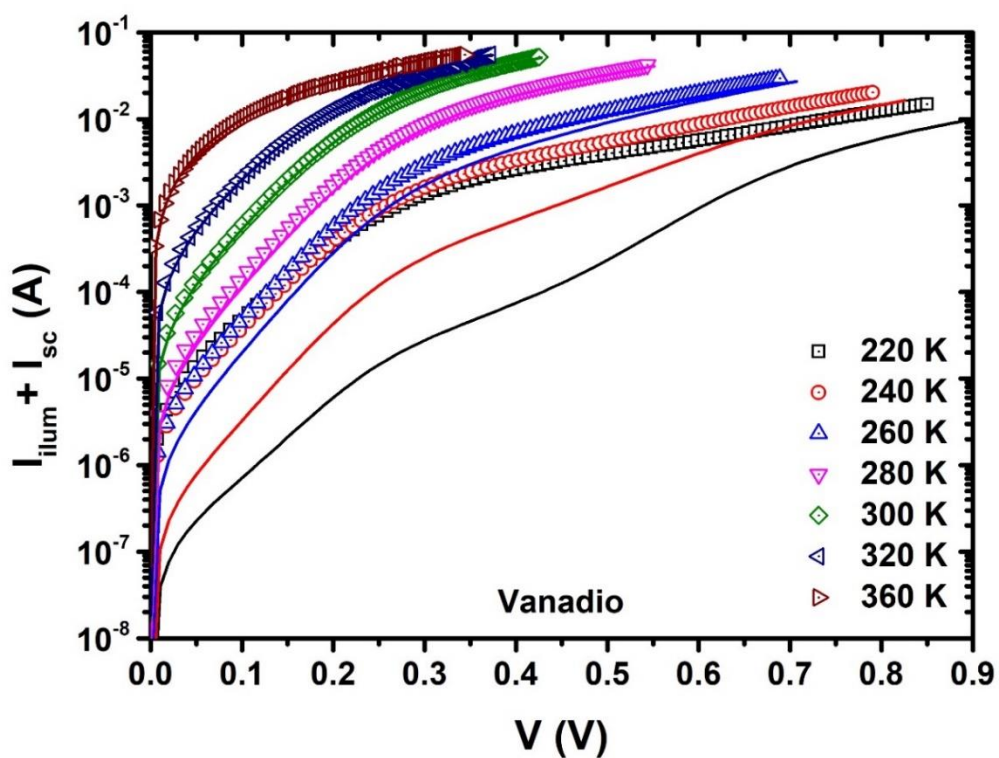


Figura 4.15 Para las células de Vanadio y de Titanio, en símbolos se presentan las medidas I - V en iluminación, sumando a la corriente el valor de I_{sc} . En líneas se presentan las medidas en oscuridad de las mismas células.

Analizando este hecho, parece que al iluminar se consigue desactivar el proceso de limitación a bajas temperaturas. Incluso parece que también se activa el proceso del diodo 1, ya que no solo se observa que la pendiente no cae, sino que también aumenta la corriente en el rango de tensiones bajas.

En la figura 4.16 se presenta este resultado para la célula de referencia. Por claridad de la figura se presentan únicamente ciertas temperaturas, de las cuales vamos a poder extraer la información importante. En puntos se ha representado $I_{ilum} + I_{sc}$, y en líneas las medidas en oscuridad. Observamos que a altas temperaturas la medida en oscuridad y en iluminación coinciden, sin embargo, por debajo de 300 K no siguen esta tendencia a bajas tensiones. Si recordamos del análisis de las curvas en oscuridad, el proceso que se observa a altas polarizaciones es un proceso de difusión, con una energía de activación de valor del *gap* del silicio. A bajas tensiones observamos que al iluminar aparece un proceso que no cambia con la temperatura. Como el proceso de difusión sí depende de T , ese proceso es observable hasta que el proceso de difusión se convierte en el predominante, algo que ocurre a una tensión diferente a cada temperatura.

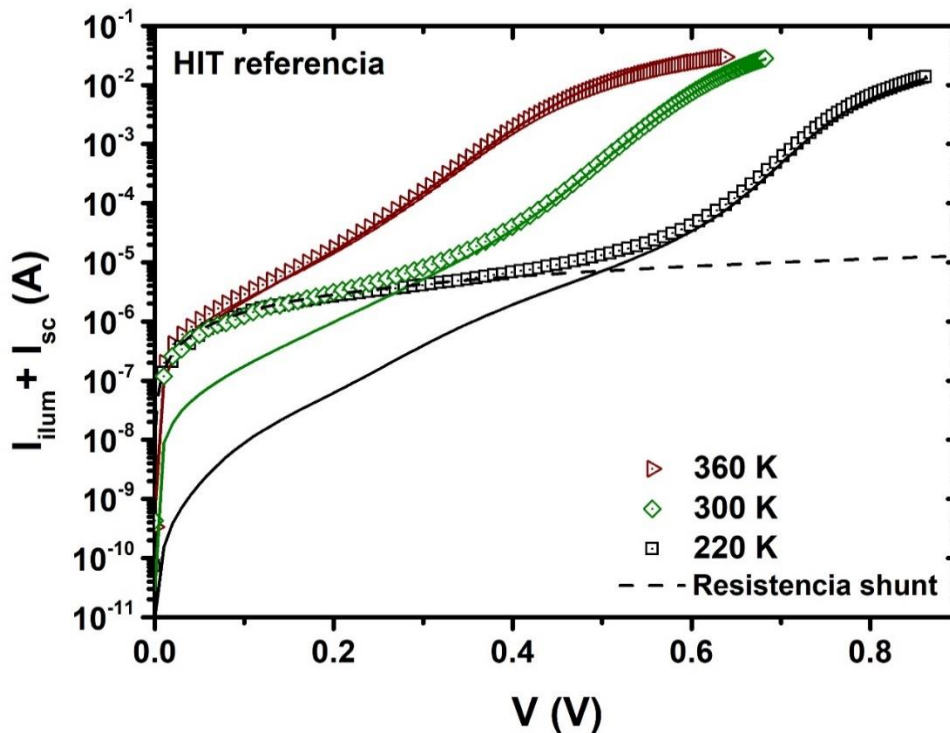


Figura 4.16 En símbolos, para la célula de referencia, se presentan las medidas I-V en iluminación, sumando a la corriente el valor de I_{sc} . En líneas se presentan las medidas en oscuridad de la misma célula. En línea discontinua se ha dibujado el comportamiento de una resistencia de valor $R_{SH} = 7 \cdot 10^4 \Omega$

Este proceso que aparece a baja tensión, se ha ajustado perfectamente utilizando una resistencia paralelo de valor $R_{SH} = 7 \cdot 10^4 \Omega$ constante a todas las temperaturas (línea discontinua en la figura). Su aparición al iluminar podría estar relacionada con una fuga de corriente [24] provocada por la propia iluminación. No obstante, este efecto no es el que se observa en las células de silicio supersaturado cuando medimos en iluminación a diferentes temperaturas. En ninguna curva se observa una resistencia en paralelo. Sin embargo, no podemos afirmar que dicha resistencia no esté presente en las células de material supersaturado. Solo podemos afirmar que no la observamos, ya que su efecto queda oculto por el mecanismo del diodo que se observa.

Para completar los resultados, en la figura 4.17 se presentan las medidas de eficiencia cuántica externa de las células de V y de Ti medidas a diferentes temperaturas. Se puede observar como la EQE no cambia prácticamente en todo el rango de temperaturas estudiado. Esto sucede en las dos células independientemente del elemento que forma parte del material supersaturado, y en ese sentido es coherente con los resultados obtenidos en las I-V en iluminación.

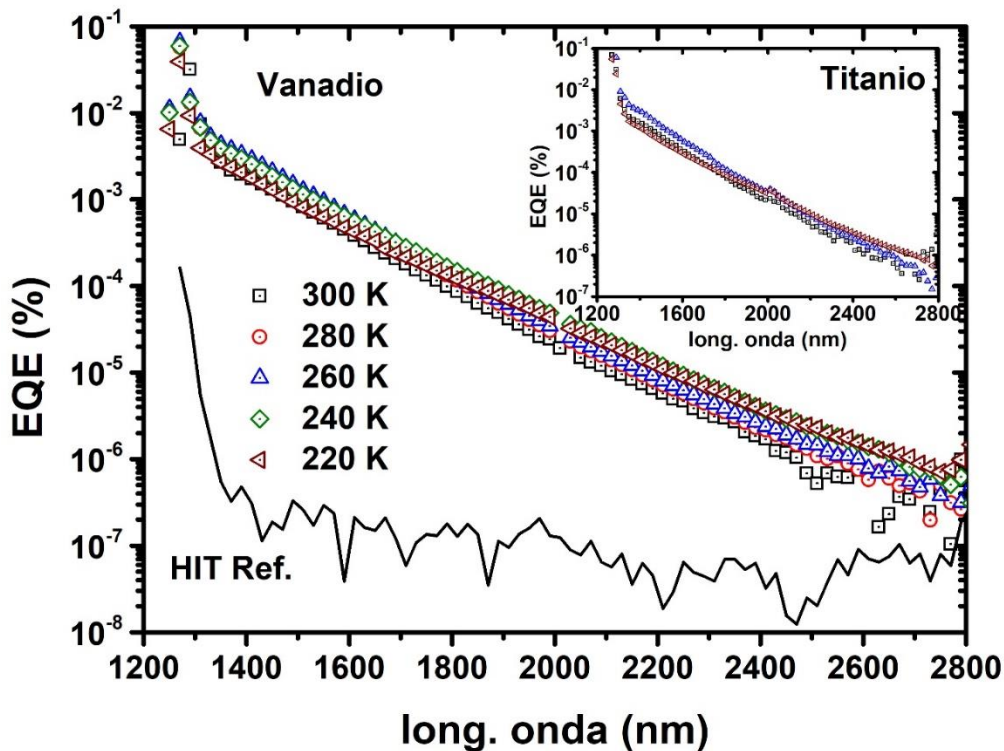


Figura 4.17 EQE subgap de las células con silicio supersaturado de Ti y V (puntos) y de la célula HIT de referencia (línea negra).

Sin embargo, el resultado más importante es la absorción de fotones con energía inferior al *gap* del silicio. Observamos que en comparación con la célula de referencia, en las células con material supersaturado, se obtiene fotocorriente hasta 2800 nm. La teoría de la banda intermedia es compatible con los resultados obtenidos [6]. Aunque también se podría explicar la figura 4.17 entendiendo que la introducción de Ti y V ha provocado la reducción del *gap* del silicio. En cualquier caso, si volvemos a la figura 4.2, observamos que cuando iluminamos con fotones de energía superior al *gap* del silicio se observa una EQE de en torno al 70 % y además un frente de absorción muy marcado a una energía de valor igual al *gap* del Si. Este resultado nos indica que existe absorción de fotones entre la banda de valencia y la banda de conducción del silicio en algún punto de la célula solar.

4.5 Mecanismos de transporte

Una vez tenemos todos los resultados estamos en disposición de intentar entender los mecanismos de transporte en las células solares de banda intermedia. Si recordamos, para la célula HIT de referencia se ha observado que existen dos procesos exponenciales que dominan la conducción en condiciones de oscuridad: un proceso de difusión y un proceso túnel que parece ser del tipo MTCE. En condiciones de iluminación, se observa de nuevo el proceso de difusión y aparece una resistencia paralelo que seguramente esté relacionada con algún camino de corriente lateral de la célula. Aunque no existe un consenso sobre los mecanismos que gobiernan la conducción en células de heterounión, resultados similares han sido obtenidos por varios grupos de investigación [9, 10, 25]. Con estos datos, podemos explicar la conducción a través de la célula HIT haciendo uso del modelo de los dos diodos en paralelo para todo el rango de temperaturas estudiado.

Sin embargo, los resultados obtenidos para las células de silicio supersaturado difieren bastante de los de la célula HIT de referencia. En las características I-V en oscuridad observamos que de 360 K a 280 K la corriente aumenta notablemente con respecto a la referencia y además podemos ajustar las medidas a un único diodo en serie con una resistencia. De 260 K a 220 K aparece un elemento que limita la corriente que circula por ese diodo y además observamos otro diodo en paralelo a ambos. Además, en condiciones de iluminación solo se observa un único proceso en todo el rango de temperaturas, que coincide con el diodo observado entre 360-280 K en oscuridad.

En trabajos previos del grupo de investigación se han observado comportamientos que guardan relación con este efecto. Se han observado efectos de desacoplo eléctrico en estructuras más simples que la célula solar: uniones en estructura van der Pauw material supersaturado/silicio tipo n [3, 26-28]. En medidas eléctricas en la configuración de van der Pauw, es decir, medidas longitudinales, se ha observado que a altas temperaturas la corriente circula por las dos capas, pero al bajar la temperatura aparece un efecto de desacoplo eléctrico entre ambas capas que provoca que la corriente circule solo por la capa superior, es decir, la de silicio supersaturado [3]. En las medidas transversales (I-V) sobre esas mismas estructuras, se observó también ese efecto de desacoplo: a altas temperaturas se observa un comportamiento óhmico, mientras que si bajamos la temperatura aparece un comportamiento rectificante [26].

A partir de estos antecedentes vamos a procurar explicar el comportamiento observado en las células solares basándonos la teoría de la banda intermedia. En la figura 4.18 se presenta un esquema de la estructura de bandas de la unión n a-Si/i a-Si/silicio supersaturado [29]. Este esquema es muy útil para interpretar la información extraída de las medidas eléctricas. En la figura se puede observar el diagrama de bandas de la unión que existe en la zona superior de la célula, a dos temperaturas diferentes. La banda intermedia se ha dibujado en la figura como una zona de estados permitidos a la misma energía que el nivel de Fermi, que es la posición que la teoría prevé para la banda intermedia [29, 30]. En la figura apreciamos que todo el campo eléctrico se concentra en los materiales amorfos, ya que el material de banda intermedia tiene un comportamiento semimetálico. De todos los procesos de conducción propuestos (flechas rojas), sólo uno de ellos (marcado con 2) es observable en todo el rango de temperaturas. Hemos asociado ese camino marcado con 2 al proceso observado en las medidas en oscuridad con un factor diodo comprendido entre $1 < n < 2$ y una $E_a = 0.56$ eV. Además, al disminuir la temperatura observamos que ese proceso tiene en serie un mecanismo que limita la corriente que circula por él (camino 1). Ese mismo proceso, pero en sentido opuesto, sería el que se observa en las características en iluminación a todas las temperaturas. De ese modo, en las I-V en oscuridad estaríamos observando el salto de los portadores de la banda intermedia a la banda de valencia (0.56 eV), mientras que en iluminación lo que observamos es el camino inverso, la generación de portadores desde la banda de valencia a la banda intermedia. Dicha distancia viene definida por la energía de activación, de la

misma manera que ocurre en los procesos de difusión, en los cuales la energía de activación coincide con el *gap* del semiconductor.

Por otro lado, el paso de los portadores entre la banda de conducción del a-Si tipo n y la banda intermedia podría ser el que define el mecanismo limitante de la corriente por esa rama. A altas temperaturas, dicho mecanismo no afecta a la conducción, de modo que el Si amorfo tipo n y el material supersaturado están acoplados y el paso de portadores no está limitado debido a que la distancia entre las bandas es pequeña. Al bajar la temperatura en cambio, sí que aparece una limitación y un desacoplo eléctrico entre las dos capas. Dicho desacoplo se observa en las medidas en oscuridad como un elemento en serie al proceso anteriormente mencionado y en la figura está dibujado como 1. Es muy posible que este efecto esté relacionado con los efectos de desacoplo eléctrico ya comentados entre el material supersaturado y el silicio tipo n [26, 27]. Además, se ha visto que el elemento limitante de corriente tiene un comportamiento tipo Arrhenius con una energía de activación similar en ambos elementos (Ti y V), lo cual es coherente con resultados previos [23].

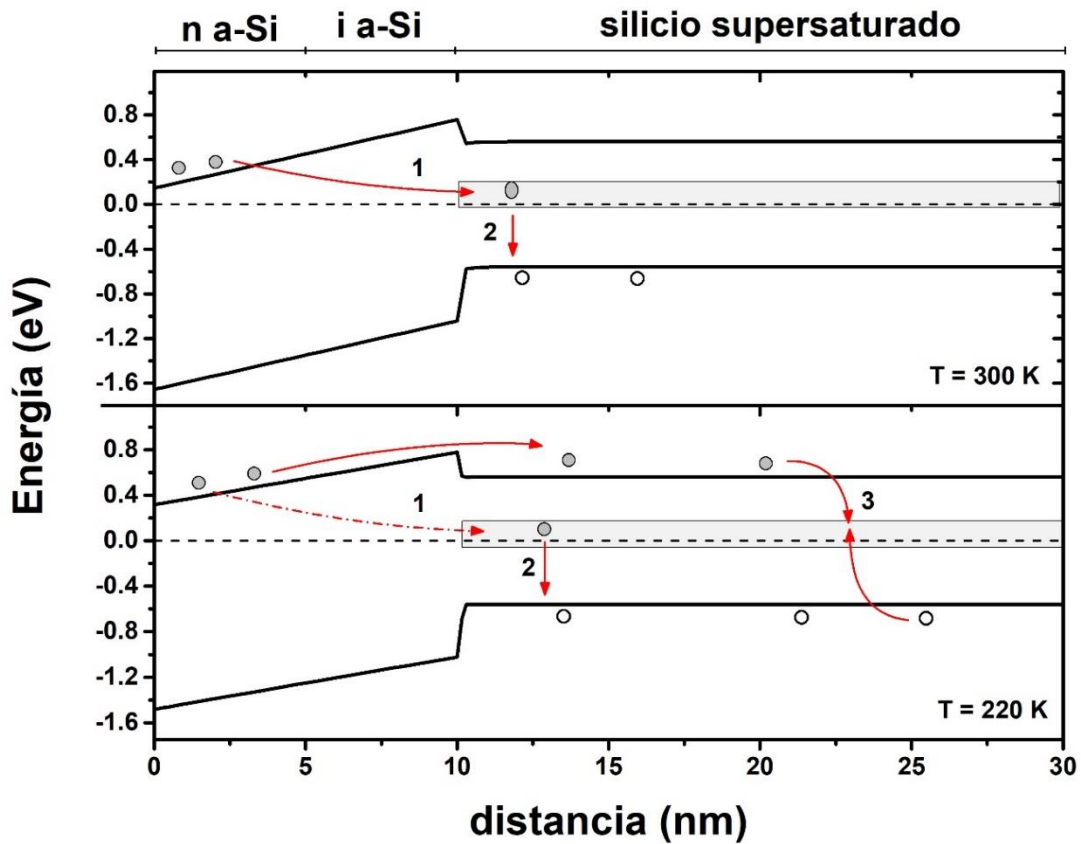


Figura 4.18 Esquema de la parte frontal de la célula solar (heterounión n a-Si/i a-Si/supersaturado) y posibles caminos de conducción.

Cuando la temperatura es lo suficientemente baja y el desacoplo eléctrico notable, un gran número de portadores empieza a pasar de la banda de conducción del Si amorfo tipo n hacia la banda de conducción del material supersaturado, en donde acabará recombinándose con huecos de la banda de valencia. Este mecanismo, marcado con 3 en la figura 4.18, es el proceso que se observa en paralelo en las I-V medidas en oscuridad y que tiene un factor de idealidad en torno a 2. Dada la posible existencia de estados permitidos en el *gap* del semiconductor y que además está cerca del medio ($E_a=0.56$ eV) seguramente dicha recombinación ocurra en la propia banda. Aunque este proceso solo se observe a bajas temperaturas, seguramente esté presente siempre, solo que a altas temperaturas quede oculto por el proceso en paralelo.

Por último, dado que las medidas de EQE no varían en todo el rango de temperaturas analizado en las células con material supersaturado, parece que al iluminar la célula se logra que el efecto del desacoplo a bajas temperaturas desaparezca, lo cual se confirma de las medidas I-V en iluminación. El hecho de que el desacoplo no se produzca, provoca una disminución del *gap* efectivo de la célula hasta la energía de activación del proceso $E_a = 0.56$ eV, que se traduce en una disminución de la V_{OC} . En trabajos previos se demostró que, al aumentar el grosor del silicio amorfo intrínseco, y por tanto la distancia del túnel, la V_{OC} se aumentaba [29]. En nuestro caso la V_{OC} también aumenta también al bajar la temperatura de medida.

4.6 Conclusiones

En este capítulo se ha presentado el análisis de células solares HIT fabricadas con un material de silicio supersaturado. Las células fabricadas con Ti y V han resultado tener una eficiencia del 2.6% y 1.9 % respectivamente, mientras que la célula fabricada con Cr no presentaba efecto fotovoltaico y se comporta como una resistencia. Estos valores son inferiores a los obtenidos para la célula de HIT de referencia, debido principalmente a una disminución en la V_{OC} .

Del análisis de las medidas eléctricas de las células con material supersaturado se ha observado un efecto de desacoplo eléctrico que sucede a temperaturas en torno a 240 K. La existencia de este efecto es coherente con la formación de una banda intermedia en el material supersaturado. Dicho desacoplo se observa como un mecanismo limitante de la corriente que aparece en serie al mecanismo principal de conducción, que se ha

identificado como el transporte de electrones desde el a-Si tipo n a la banda intermedia del silicio supersaturado y posterior recombinación. En las medidas a baja temperatura, cuando ya se ha producido el desacoplo, se observa un tercer mecanismo en paralelo a estos dos que se ha identificado como un proceso de recombinación desde la banda de conducción del Si supersaturado. Para modelar este comportamiento se ha propuesto un modelo que ajusta perfectamente las medidas experimentales. De dicho ajuste se ha obtenido un valor de $E_a = 0.56$ eV para el proceso principal de conducción que se ha identificado con la distancia en energía de la banda intermedia y la banda de valencia. El mecanismo limitante de la corriente se ha modelado usando dos elementos diferentes: una resistencia y un diodo. En ambos casos los ajustes son muy buenos y razonables. El origen de este efecto es difícil de definir, pero el hecho de que se observe en serie parece indicar que guarda relación con el transporte de portadores desde la banda de conducción del a-Si tipo n y la banda intermedia del material supersaturado. A altas temperaturas, ese transporte se produce sin ningún tipo de limitación mientras que a bajas temperaturas las dos capas se desacoplan y se limita el paso de corriente.

En las medidas en iluminación es donde nos encontramos los resultados más importantes. Las células con silicio supersaturado presentan EQE al iluminar con fotones de energía inferior al *gap* del silicio. Este resultado, que no se observa en las células HIT de referencia, es bastante prometedor y apunta hacia un aumento de la eficiencia en las células solares basadas en silicio en un futuro, siempre que se consiga resolver el problema del acoplo con la banda intermedia.

Bibliografía

- [1] K. Sanchez, I. Aguilera, P. Palacios, and P. Wahnnon, "Assessment through first-principles calculations of an intermediate-band photovoltaic material based on Ti-implanted silicon: Interstitial versus substitutional origin," *Physical Review B*, vol. 79, no. 16, Apr 2009, Art no. 165203, doi: 10.1103/PhysRevB.79.165203.
- [2] D. Pastor, J. Olea, A. Munoz-Martin, A. Climent-Font, I. Martil, and G. Gonzalez-Diaz, "Interstitial Ti for intermediate band formation in Ti-supersaturated silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 11, Dec 1 2012, Art no. 113514, doi: 10.1063/1.4768274.
- [3] J. Olea, "Procesos de implantación iónica para semiconductores de banda intermedia," Doctor, Física aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2009.
- [4] E. García-Hemme, "Respuesta infrarroja en silicio mediante implantación iónica de metales de transición," Doctor, Física Aplicada III, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2015.

- [5] E. Garcia-Hemme *et al.*, "Double Ion Implantation and Pulsed Laser Melting Processes for Third Generation Solar Cells," *International Journal of Photoenergy*, 2013 2013, Art no. 473196, doi: 10.1155/2013/473196.
- [6] A. Luque and A. Marti, "Increasing the efficiency of ideal solar cells by photon induced transitions at intermediate levels," *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 26, pp. 5014-5017, Jun 30 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.5014.
- [7] J. Olea *et al.*, "Room temperature photo-response of titanium supersaturated silicon at energies over the bandgap," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 49, no. 5, Feb 10 2016, Art no. 055103, doi: 10.1088/0022-3727/49/5/055103.
- [8] A. Rohatgi, J. R. Davis, R. H. Hopkins, P. Raichoudhury, P. G. McMullin, and J. R. McCormick, "Effect of titanium, copper and iron on silicon solar-cells," *Solid-State Electronics*, vol. 23, no. 5, pp. 415-+, 1980, doi: 10.1016/0038-1101(80)90076-3.
- [9] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, and B. Rech, "Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, Jan 15 2010, Art no. 023711, doi: 10.1063/1.3267316.
- [10] L. F. Marsal, J. Pallares, X. Correig, J. Calderer, and R. Alcubilla, "Electrical characterization of n-amorphous/p-crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 11, pp. 8493-8497, Jun 1 1996, doi: 10.1063/1.362526.
- [11] NIST. [Online] Available: https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
- [12] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, and K. Tanaka, "Electrical properties of n-amorphous p-crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1012-1019, 1984 1984, doi: 10.1063/1.333193.
- [13] H. Mimura and Y. Hatanaka, "Carrier transport mechanisms of p-type amorphous n-type crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 71, no. 5, pp. 2315-2320, Mar 1 1992, doi: 10.1063/1.351104.
- [14] A. N. Nazarov, Y. N. Vovk, V. S. Lysenko, V. I. Turchanikov, V. A. Scryshevskii, and S. Ashok, "Carrier transport in amorphous SiC/crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 8, pp. 4422-4428, Apr 15 2001, doi: 10.1063/1.1355698.
- [15] B. Jagannathan and W. A. Anderson, "Interface effects on the carrier transport and photovoltaic properties of hydrogenated amorphous silicon/crystalline silicon solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 44, no. 2, pp. 165-176, Nov 15 1996, doi: 10.1016/0927-0248(96)00042-6.
- [16] Y. J. Song, M. R. Park, E. Gulians, and W. A. Anderson, "Influence of defects and band offsets on carrier transport mechanisms in amorphous silicon/crystalline silicon heterojunction solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 64, no. 3, pp. 225-240, Oct 2000, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00222-1.
- [17] L. F. Marsal, I. Martin, J. Pallares, A. Orpella, and R. Alcubilla, "Annealing effects on the conduction mechanisms of p(+)-amorphous-Si_{0.8}C_{0.2} : H/n-crystalline-Si diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 4, pp. 2622-2626, Aug 15 2003, doi: 10.1063/1.1591073.
- [18] A. R. Riben and D. L. Feucht, "NGE-PGAAS heterojunctions," *Solid-State Electronics*, vol. 9, no. 11-1, pp. 1055-&, 1966 1966, doi: 10.1016/0038-1101(66)90129-8.
- [19] A. G. Milnes and D. L. Feucht, I. Academic Press, Ed. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. 1972.
- [20] W. van Sark, L. Korte, and F. Roca, *Physics and technology of amorphous-crystalline heterostructure silicon solar cells*, first ed. Berlin: Springer, 2012.
- [21] "http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html." (accessed.
- [22] A. Rose, "Space charge limited currents in," *Physical Review*, vol. 97, no. 6, pp. 1538-1544, 1955 1955, doi: 10.1103/PhysRev.97.1538.
- [23] E. Garcia-Hemme *et al.*, "Meyer Neldel rule application to silicon supersaturated with transition metals," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 48, no. 7, Feb 25 2015, Art no. 075102, doi: 10.1088/0022-3727/48/7/075102.

- [24] C. M. Proctor and N. Thuc-Quyen, "Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 8, Feb 23 2015, Art no. 083301, doi: 10.1063/1.4913589.
- [25] L. Korte, A. Laades, and M. Schmidt, "Electronic states in a-Si : H/c-Si heterostructures," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, no. 9-20, pp. 1217-1220, Jun 15 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.046.
- [26] D. Pastor, J. Olea, A. del Prado, E. Garcia-Hemme, R. Garcia-Hernansanz, and G. Gonzalez-Diaz, "Insulator to metallic transition due to intermediate band formation in Ti-implanted silicon," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 104, pp. 159-164, Sep 2012, doi: 10.1016/j.solmat.2012.04.049.
- [27] E. Garcia-Hemme, D. Montero, R. Garcia-Hernansanz, J. Olea, I. Martil, and G. Gonzalez-Diaz, "Insulator-to-metal transition in vanadium supersaturated silicon: variable-range hopping and Kondo effect signatures," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 49, no. 27, Jul 13 2016, Art no. 275103, doi: 10.1088/0022-3727/49/27/275103.
- [28] D. Pastor *et al.*, "Electrical decoupling effect on intermediate band Ti-implanted silicon layers," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 46, no. 13, Apr 3 2013, Art no. 135108, doi: 10.1088/0022-3727/46/13/135108.
- [29] S. Silvestre *et al.*, "Sub-Bandgap External Quantum Efficiency in Ti Implanted Si Heterojunction with Intrinsic Thin Layer Cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12, Dec 2013, Art no. 122302, doi: 10.7567/jjap.52.122302.
- [30] J. Olea *et al.*, "Two-layer Hall effect model for intermediate band Ti-implanted silicon," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 6, Mar 15 2011, Art no. 063718, doi: 10.1063/1.3561374.

V. CÉLULAS SOLARES CON CONTACTOS SELECTIVOS



CAPÍTULO 5. CÉLULAS SOLARES CON CONTACTOS SELECTIVOS

Ya se ha comentado previamente la existencia de este tipo de células y el gran auge que existe actualmente en su investigación. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos sobre un tipo de células solares basadas en esta idea. Concretamente en células solares basadas en una heterounión entre MoO_x (óxido de molibdeno) y c-Si tipo n. Como veremos a continuación, el MoO_x actúa de contacto selectivo sobre c-Si tipo n debido a que tiene una función de trabajo muy alta, entre 5.8 y 6.9 eV [1], lo que provoca la inversión en la superficie del c-Si tipo n y que tenga un comportamiento tipo p en un grosor determinado. De ese modo se logra la separación de portadores fotogenerados, que es la propiedad que define a una célula solar.

Es conveniente sin embargo describir con más detalle en qué consiste un contacto selectivo y el funcionamiento de las células solares basadas en esta estructura. Como se ha comentado en el capítulo de introducción, son varios los TMOs (*Transition metal oxides*) que han demostrado actuar como contactos selectivos al depositarlos sobre silicio [1-6]. En la figura 5.1 se puede ver el diagrama de bandas propuesto por Battaglia et al. [6] para una célula que usa MoO_x (que es un tipo de TMO) como contacto selectivo, en condiciones de iluminación. A modo de comparación en la misma figura incluye el mismo tipo de diagrama para una célula HIT.

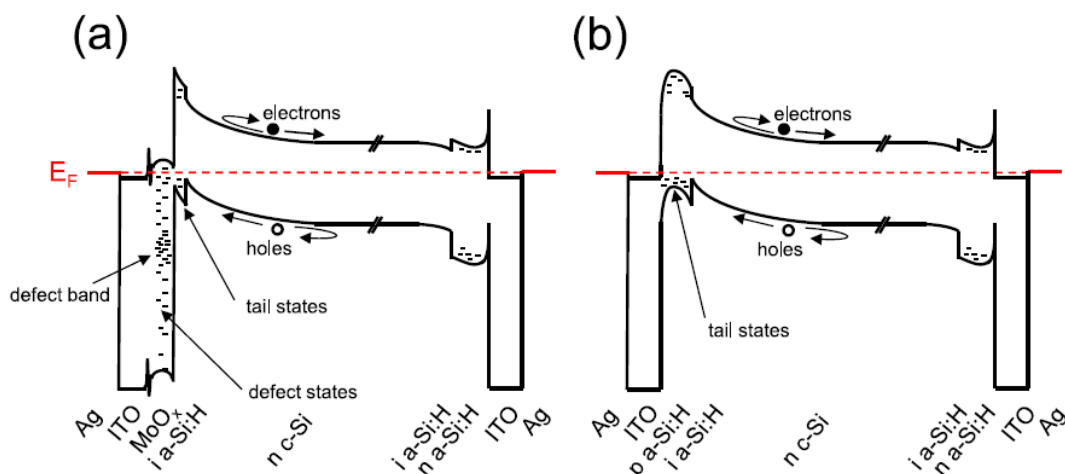


Figura 5.1 Diagrama de bandas en iluminación propuesto por Battaglia et al. [6] para una célula solar basada en MoO_x (a) y una célula HIT (b).

Lo más notable de la figura es cómo al poner en contacto el MoO_x sobre el silicio cristalino tipo n, se produce una curvatura tal en las bandas del silicio cristalino que logra la inversión de portadores, obteniendo un comportamiento tipo p en la región colindante a la intercara. De este modo se obtiene una estructura similar a una unión p-n sin necesidad de usar dos materiales con dopados opuestos. Como se ha comentado, esta figura representa las condiciones de iluminación. Las flechas nos indican el sentido hacia donde se mueven los electrones y los huecos fotogenerados. Como es sabido, el sentido de la corriente fotogenerada es el mismo que la corriente en condiciones de polarización inversa en oscuridad, y su valor (I_{ph}) depende exclusivamente de las condiciones de iluminación. En la figura 5.1 se puede entender como los electrones fotogenerados se dirigen hacia el contacto tipo n mientras que los huecos se dirigen hacia el MoO_x , por donde pasarán hacia el ITO [6]. Es básicamente la misma idea de la célula HIT clásica en iluminación. Sin embargo, los mecanismos que dominan la conducción cuando se polariza la estructura en directa en condiciones de oscuridad, no tienen una comparación directa. Al no tener un material p y uno n, la estructura MoO_x polarizada en directa en condiciones de oscuridad no puede ser explicada mediante el modelo clásico de la unión pn, al contrario que la célula HIT, que sí tiene dicha unión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del análisis realizado sobre células basadas en MoO_x para deducir los mecanismos de transporte que dominan la conducción en este tipo de células. Es importante destacar que las células aquí estudiadas han sido fabricadas sin capa pasivante de silicio amorfo intrínseco entre el MoO_x y el c-Si, lo cual es interesante, ya que implica un paso menos en la fabricación y nos permite estudiar las propiedades pasivantes del MoO_x . Este estudio es el primero que se realiza en este tipo de células solares con un resultado concluyente sobre el transporte a través de la capa MoO_x , y puede ser la base de otros estudios sobre el carácter selectivo de los TMOs.

5.1 Caracterización eléctrica

5.1.1 Medidas J-V

Para conocer los parámetros característicos de las células solares que vamos a analizar en este capítulo, se ha medido la característica J-V a temperatura ambiente y bajo iluminación de 1 sol, de varias células fabricadas en las mismas condiciones, tal y como

se detalló en el capítulo de técnicas experimentales. Los valores obtenidos se presentan en la tabla V.1, de la cual podemos extraer que los valores de la célula MoO_x más eficiente son: $V_{OC} = 614 \text{ mV}$, $J_{SC} = 32.8 \text{ mA/cm}^2$ y $F.F. = 73.2\%$. Hasta donde se ha podido constatar, la eficiencia de la célula, del 14.7%, es la mayor eficiencia obtenida en células solares con una heterounión directa entre MoO_x y c-Si tipo n sin ningún tipo de capa de pasivación entre las mismas (existen datos de eficiencia superiores, pero siempre con una capa pasivante extra entre el MoO_x y el c-Si). Aunque el valor de V_{OC} y del $F.F.$ son significativamente superiores a los publicados en células similares (sin capa de pasivación) [7], el valor J_{sc} es inferior en nuestras células. Sin embargo, teniendo en cuenta que la superficie superior no está texturizada, el valor de J_{sc} es bastante bueno (ver tabla V.1).

La figura 5.2 muestra la eficiencia cuántica externa (EQE) de una célula MoO_x y una célula HIT (el análisis de la HIT se presentó en el capítulo IV). Nos fijamos en que ambas células presentan fotorespuesta en el rango de 300-1100 nm, que es la respuesta esperada en células basadas en silicio [6-8]. Se observan algunas diferencias entre las curvas de ambas células. En la región de menor longitud de onda (altas energías) observamos como la célula con MoO_x tiene una respuesta mayor, e incluso se puede observar un pequeño repunte en la EQE a 350 nm (3.54 eV). El incremento en la EQE en esta región es consecuencia de una menor absorción en el MoO_x si lo comparamos con la del silicio amorfo hidrogenado [4], ya que el *gap* del MoO_x (3.3 eV o 375 nm) es superior al del silicio amorfo tipo n (1.8 eV o 688 nm), lo que implica que el frente de absorción se sitúe a longitudes de onda menores [6]. El pico en la EQE a 350 nm, se observa en todas las células con MoO_x (no mostradas en la figura) e incluso en otras células basadas en diferentes óxidos metálicos [4, 6, 9]. Hasta donde hemos podido comprobar, no aparece en las células HIT. Este comportamiento seguramente esté relacionado con el pico existente en el índice de refracción del silicio en 3.5 eV (354 nm) [10] y por lo tanto con una reflectividad diferente en la intercara entre el MoO_x y el c-Si con respecto a la intercara entre el silicio amorfo y el c-Si. En cuanto a las diferencias que se observan de 600 nm en adelante, observamos que hasta 1000 nm la célula MoO_x tiene mayor EQE, y de 1000 nm a 1200 nm ocurre lo contrario. Comportamientos similares en esta región se han relacionado con diferencias en la calidad de la pasivación [9] aunque, en células de alta calidad y por lo tanto alta eficiencia, no se ha observado ninguna diferencia [4, 6].

Muestra	Área (cm ²)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	F.F. (%)	Eficiencia (%)
1	1	607	31.9	75.5	14.6
2	1	612	31.4	75.5	14.5
3	1	614	32.8	73.2	14.7
4	1	606	33	72.2	14.4
5	4	608	30.6	75.6	14.1

Tabla V.1 Características fotovoltaicas de las células solares de MoO_x analizadas.

En el caso de las células de la figura 5.2, debe tenerse en cuenta además que el sustrato de la célula HIT es tipo p y el de la célula MoO_x tipo n, lo que podría ser el origen de esta diferencia. En el caso concreto de la región a alta longitud de onda (por encima de 1000 nm) el efecto que posiblemente estemos observando es el de la pasivación en el contacto trasero de la célula, en donde el proceso de *laser firing* es diferente sobre tipo p que sobre tipo n [11].

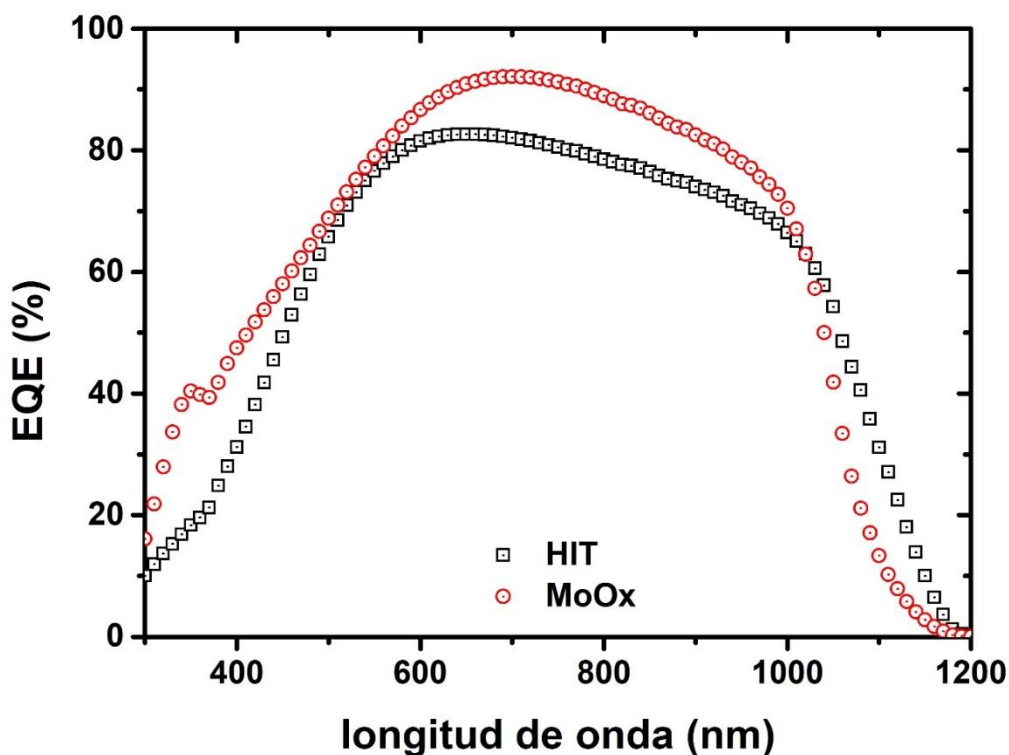


Figura 5.2. EQE de una célula solar basada en MoO_x (círculos) y de una célula HIT (cuadrados) bajo una iluminación de 1 sol y a temperatura ambiente.

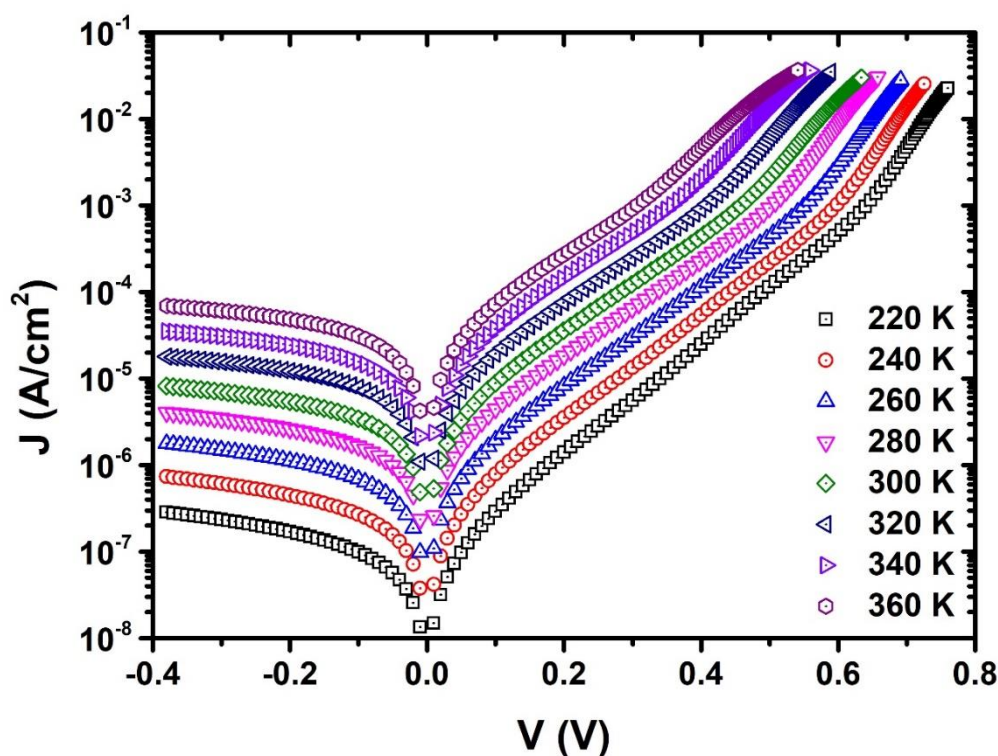


Figura 5.3 Densidad de corriente (J) en función de la tensión aplicada (V), medida a diferentes temperaturas y en condiciones de oscuridad, de una célula solar de MoO_x . Se puede observar la clara dependencia con la temperatura de las medidas.

En la figura 5.3 se pueden observar las características J-V de una célula solar de 1 cm^2 con contacto selectivo de MoO_x medidas a diferentes temperaturas entre 220 K y 360 K en intervalos de 20 K. Las características han sido medidas en oscuridad y en la configuración de 4 hilos descrita con detalle en el capítulo 2. En la figura observamos como existe una clara dependencia con la temperatura en la característica J-V en el rango medido. En polarización directa se puede apreciar como existen dos pendientes bien diferenciadas, y como el punto de transición entre ambas se desplaza hacia tensiones superiores a medida que la temperatura disminuye.

Estas dos pendientes sugieren que existen dos procesos diferentes de conducción cuando polarizamos en directa la célula. Si nos detenemos en el proceso que aparece a menores polarizaciones, podemos descartar que sea una resistencia paralelo, ya que la pendiente de la recta (en escala logarítmica) no concuerda con la de una resistencia. Además, de ser una resistencia, no existiría una dependencia con la temperatura, tal y como se ve en la medida. Si analizamos la polarización inversa, observamos que de nuevo existe una dependencia con la temperatura, que sugiere la misma conclusión: la

resistencia paralelo es tan grande que prácticamente no existe conducción en esa rama del circuito equivalente. El proceso que se observa en polarización inversa por lo tanto tampoco parece ser debido a una resistencia.

En la figura 5.4 se presenta únicamente la polarización directa. En la misma figura, las líneas azules representan los ajustes al modelo de los dos diodos en paralelo presentado en el apartado 2.5.2 del capítulo de las técnicas experimentales (ecuación II.22):

$$J = J_{0,1}(T)[e^{A_1(T)(V-JR_S)} - 1] + J_{0,2}(T)[e^{A_2(T)(V-JR_S)} - 1] + \frac{V-JR_S}{R_{Shunt}} \quad (\text{II.22})$$

Es notable la gran concordancia entre el modelo y las medidas en todo el rango de temperaturas estudiado. El efecto de la resistencia en serie que se observa a altas polarizaciones ha sido obtenido mediante el modelo y su valor ha resultado inferior a $2 \Omega\text{cm}^2$ en todo el rango. La resistencia paralelo (R_{Shunt}) en cambio no se observa en ninguna de las medidas, indicando que tiene un valor enorme (por encima de los $\text{M}\Omega$) y que la corriente a través de esta rama del modelo es despreciable. Estos valores de resistencia serie y resistencia paralelo son un claro indicativo de la buena calidad de la célula.

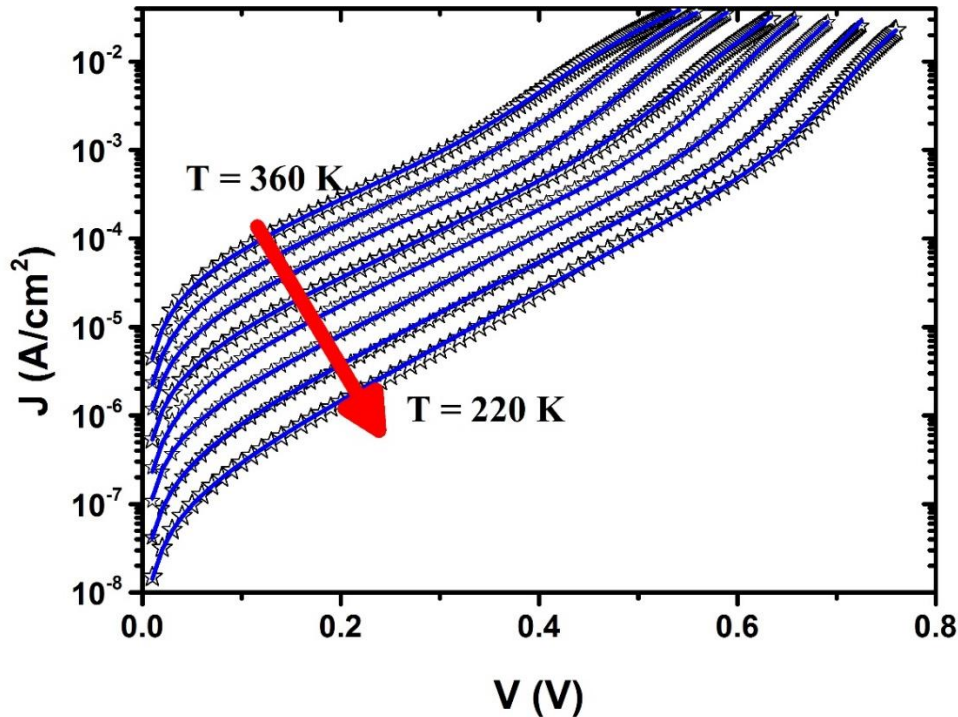


Figura 5.4 Medidas de las características J-V en oscuridad (estrellas) y ajustes al modelo de los dos diodos en paralelo (líneas azules) de una célula MoO_x , a diferentes temperaturas desde 360 K hasta 220 K. Entre curvas consecutivas hay 20 K.

Profundizando en la forma de las curvas, si observamos detalladamente las dos pendientes anteriormente comentadas, observamos que el rango de tensión en que afecta cada una de ellas es: a bajas polarizaciones $V < 0.4 - 0.6$ V y altas polarizaciones $V > 0.4 - 0.6$ V. Cada una de estas pendientes se relaciona con un mecanismo de conducción diferente, que a su vez están asociados a cada uno de los términos exponenciales de la ecuación II.22 y a dos diodos del circuito equivalente del modelo.

Como resultado del ajuste a la ecuación II.22 se han obtenido los valores $A_1(T)$ y $A_2(T)$ (pendientes de la curva en la figura 5.4) y los valores pre-exponenciales $J_{0,1}(T)$ y $J_{0,2}(T)$ (corte con el eje de ordenadas en $V=0$ V en la misma figura) de cada uno de los dos procesos observados. Los dos valores exponenciales $A_1(T)$ (alta polarización) y $A_2(T)$ (baja polarización) se han representado en la Figura 5.5 a). Además, en b) se han representado los dos factores de idealidad. Aunque la pendiente A y el factor de idealidad son valores inversamente proporcionales y por lo tanto las gráficas 5.5 a) y b) redundantes, se presentan los dos parámetros para ayudar a la explicación, sobre todo teniendo en cuenta que normalmente del factor de idealidad es de donde se extrae información sobre el tipo de proceso de conducción. En la figura observamos que, mientras que $A_1(T)$ tiene una fuerte dependencia con la temperatura, $A_2(T)$ permanece prácticamente constante en todo el rango estudiado. Como era de esperar, el factor de idealidad se comporta de manera inversa: para el mecanismo de alta polarización se obtiene un factor constante en $n_1 = 1.20 \pm 0.09$ mientras que para el mecanismo a baja tensión el factor de idealidad varía entre 3 y 4 con la temperatura.

Antes de sacar conclusiones de estos valores, para completar el análisis de las curvas J-V en polarización directa, nos falta el análisis del valor pre-exponencial de los ajustes, es decir, la corriente inversa de saturación. Como se comentó en el capítulo II el factor pre-exponencial de la ecuación II.22 tiene a su vez un comportamiento exponencial dependiente con la temperatura (ecuación II.23):

$$J_{0,i} = J_{0,0,i} \cdot e^{\frac{-E_{a,i}}{kT}} \quad A_i(T) = \frac{q}{n_i k T} \quad (\text{II.23})$$

De ese modo, si representamos (figura 5.6) la corriente inversa de saturación (J_0) en función de la temperatura (realmente en función de $1000/T$) podemos obtener el valor de la energía de activación de cada proceso.

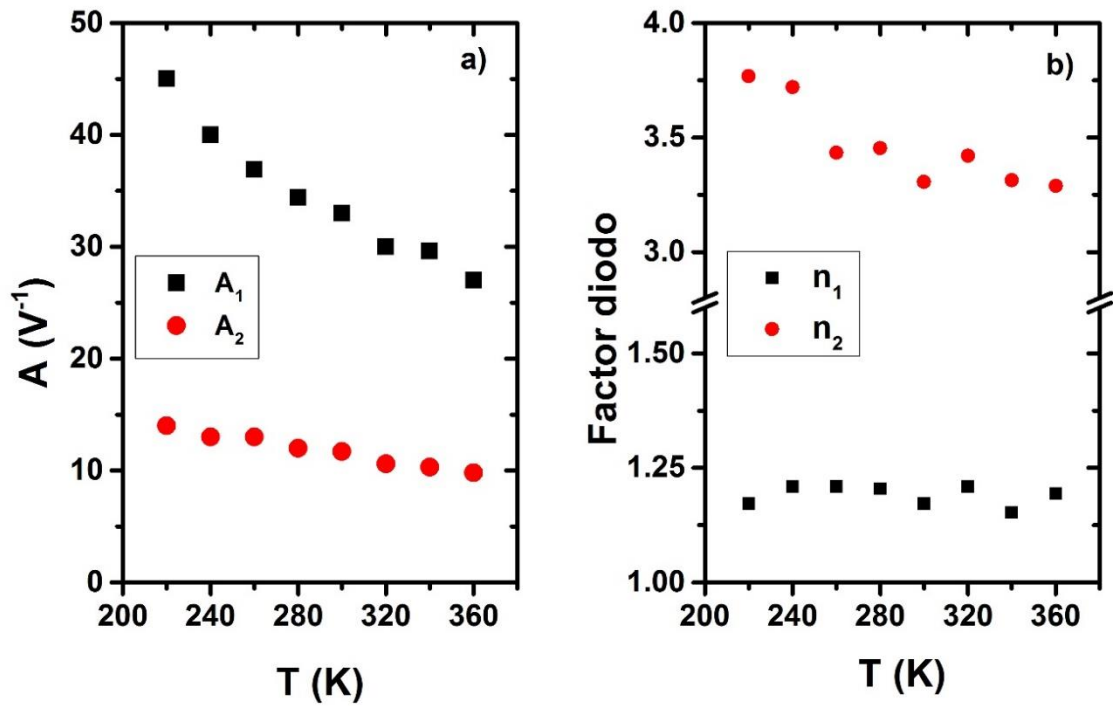


Figura 5.5 Factor exponencial y factor de idealidad obtenidos del ajuste para una célula solar de MoO_x obtenidos de los ajustes de la figura 5.4.

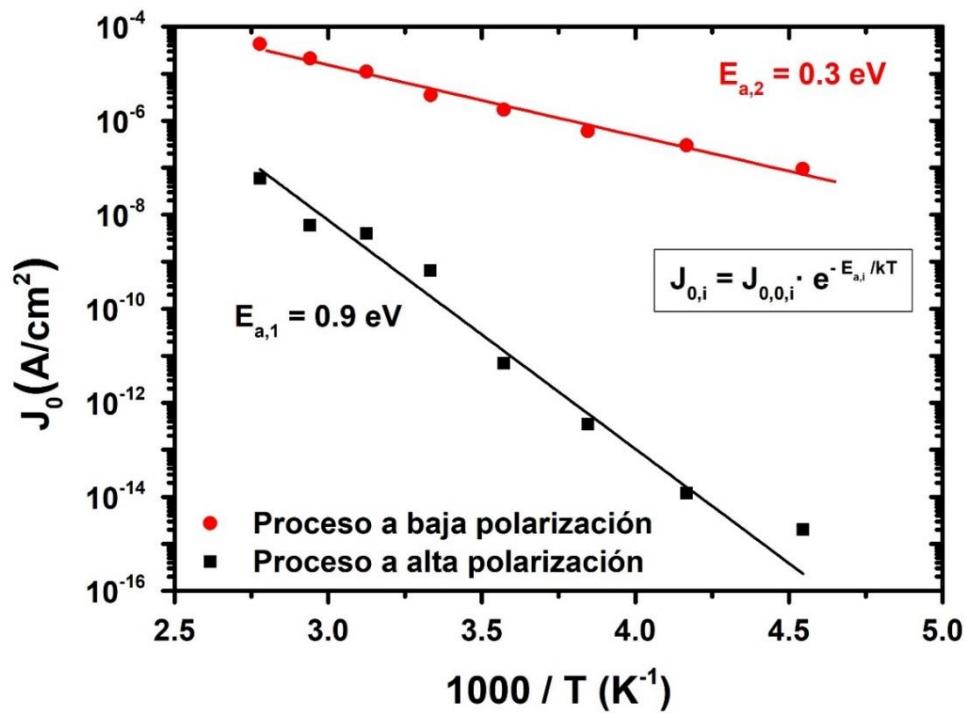


Figura 5.6 Corriente inversa de saturación (obtenida de los ajustes a la ecuación II.22 de las medidas en oscuridad) representada en función de $1000/T$. Del ajuste de estos valores a la ecuación II.23 podemos obtener la energía de activación (E_a) asociada a cada proceso.

En esa misma figura se muestran los ajustes a la (ecuación II.23) de los dos procesos de alta y baja tensión. Es muy notable el buen ajuste obtenido con el modelo, sobre todo teniendo en cuenta que la variación de la J_0 es de varios órdenes de magnitud. Del ajuste se obtuvo una energía de activación $E_{a1} = 0.9 \pm 0.05$ eV para el mecanismo de alta tensión y una $E_{a2} = 0.3 \pm 0.01$ eV para el de baja tensión. Como referencia, en una célula solar ideal, el valor de la energía de activación para un proceso de difusión debería ser cercano al valor del *gap* del semiconductor y para un proceso de recombinación, próximo a la mitad de dicho valor del *gap* [12]. Como podemos observar, los valores obtenidos no concuerdan exactamente con estos valores. Para el proceso que tiene lugar a altas polarizaciones, el factor de idealidad de 1.2 y la energía de activación podrían sugerir un proceso de difusión/recombinación no ideal. No obstante, y teniendo en cuenta que el *gap* del silicio es 1.12 eV, un valor de $E_a = 0.9$ eV está algo alejado de lo esperado. Las uniones metal-semiconductor o barreras Schottky también están referenciadas con factores de idealidad próximos a 1 [13] y energías de activación (en este caso se refiere a la altura de la barrera) de entre 0.65-0.85 eV [13]. Teniendo en cuenta que la ecuación que define la J-V de la estructura Schottky (eq. V.1) es similar a la de la unión p-n, y que la barrera existente entre las bandas de conducción de la unión MoOx/c-Si (Figura 5.1) es similar al de este tipo de uniones, es posible que el comportamiento observado sea comparable al de una unión metal-semiconductor.

$$J = J_0 [e^{qV/nkT} - 1] \quad \text{V.1}$$

$$J_0 = AT^2 \cdot e^{\frac{-\phi_B}{kT}} \quad \text{V.2}$$

En estas ecuaciones V es la tensión aplicada, n el factor de idealidad y ϕ_B es la altura de la barrera. Más adelante, en el apartado de medidas de capacidad, se presentan resultados adicionales sobre el mecanismo de transporte observado a altas polarizaciones. Para el otro proceso, el mecanismo a baja tensión, observamos que los valores del factor de idealidad son bastante altos y que la energía de activación es de 0.3 eV. Estos resultados sugieren que la corriente en este rango de tensiones podría estar dominada por un proceso túnel [14, 15].

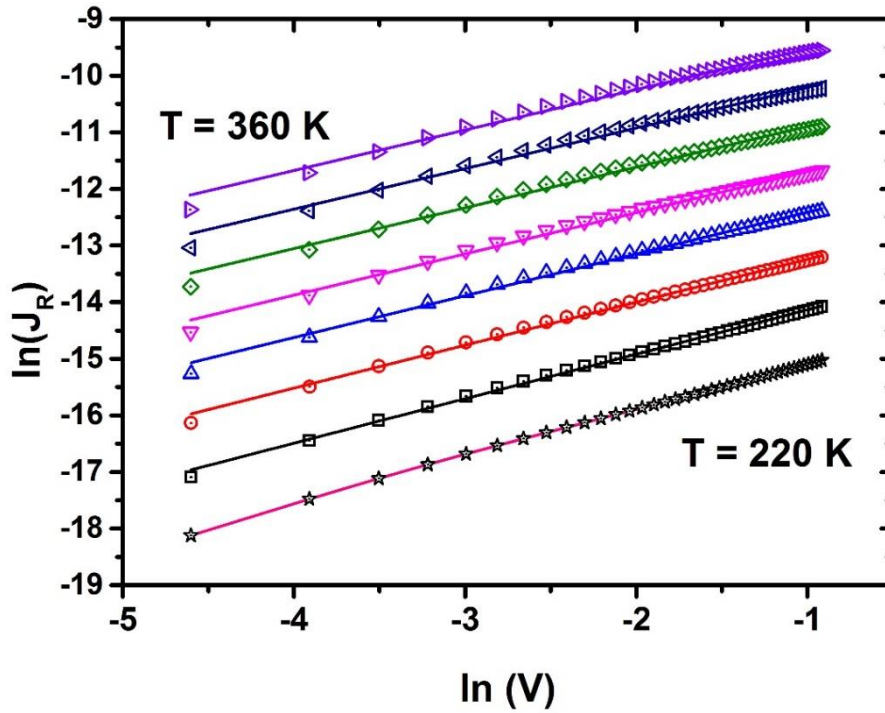


Figura 5.7. Densidad de corriente en polarización inversa en condiciones de oscuridad, para temperaturas desde 360 K hasta 220 K en pasos de 20 K. También se representan los ajustes obtenidos a la expresión (II.24)

Hasta ahora, solo se han presentado resultados de las medidas y de los ajustes de las curvas J-V en polarización directa. Para completar este análisis, en la figura 5.7 se presentan, para todo el rango de temperaturas, las medidas en polarización inversa y el ajuste a la ecuación II.24 del modelo de inversa presentado en el apartado 2.5.2. Realmente, y por comodidad, se ha representado el logaritmo neperiano de la densidad de corriente en función del logaritmo neperiano de la tensión (en valor absoluto) [14].

$$J_R = J_{rev,0} e^{\left(-\frac{E_{a,rev}}{KT}\right)} (V_D - V)^b \quad (\text{II.24})$$

Al igual que en el ajuste de las medidas en polarización directa, observamos que para todo el rango de temperaturas el ajuste es bastante bueno. El comportamiento lineal (teniendo en cuenta que se está representando el logaritmo) y el hecho de que la pendiente sea la misma en todo el rango, sugiere a un mismo mecanismo de conducción para todas las temperaturas analizadas.

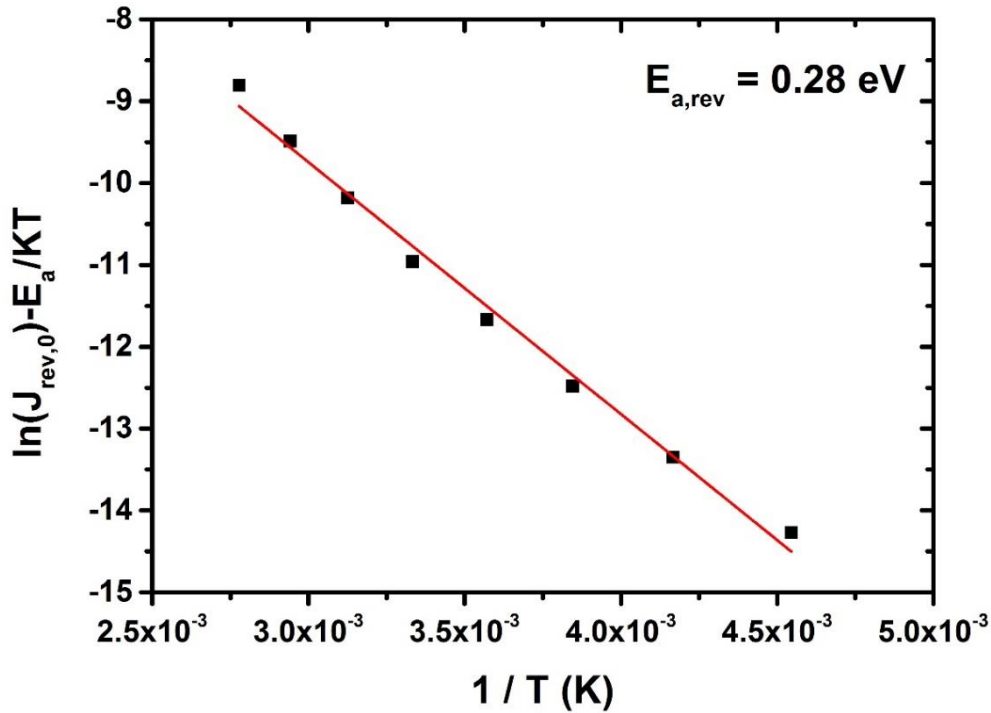


Figura 5.8 Puntos de corte con el eje de ordenadas de los ajustes de la ecuación (II.24) (figura 5.7) en función de $1/T$ en todo el rango de temperatura usado en este estudio. Se obtiene una energía de activación de $E_a = 0.28 \pm 0.01$ eV.

Para identificar ese mecanismo vamos a hacer unas consideraciones. Es fácil notar que en la representación logarítmica de la figura 5.7, el corte con el eje de ordenadas se produce en $\ln\left(J_{rev,0}e^{\left(-\frac{E_{a,rev}}{kT}\right)}\right)$ o lo que es lo mismo $\ln(J_{rev,0}) - \frac{E_a}{kT}$. A partir de aquí se puede obtener la energía de activación representando el valor obtenido de $\ln(J_{rev,0}) - \frac{E_a}{kT}$ para cada una de las temperaturas, frente a $1/T$ (figura 5.8). Mediante esos ajustes se obtiene una energía de activación de $E_{(a,rev)}=0.28$ eV, que coincide con el valor obtenido para la energía de activación del mecanismo observado a bajas tensiones en directa de la curva J-V, tal y como se mostró en la figura 5.6. El hecho de que las dos energías de activación coincidan podría ser un indicativo de que los dos procesos están relacionados entre sí o de que son el mismo.

Independientemente de que estos procesos sean el mismo o no, los resultados obtenidos en polarización inversa son de indudable importancia. El motivo de hacer esta consideración es que, dado que en polarización inversa la corriente tiene la misma dirección que los portadores fotogenerados cuando medimos en iluminación, los mecanismos que gobiernan la conducción en ambos casos deben ser los mismos. No

obstante, para profundizar en la idea de que los resultados obtenidos en las J-V a bajas polarizaciones en directa y los obtenidos en las J-V en polarización inversa son en realidad un mismo proceso de conducción, a continuación se van a analizar las medidas de capacidad en función de la frecuencia y de la tensión.

5.1.2 Medidas C-V

Con la intención de ampliar la información sobre la estructura, también se realizaron medias C-V y C-f sobre las células solares. Para este tipo de heterouniones, el comportamiento de la capacidad con la tensión aplicada no está claramente identificado, ni existe un modelo de capacidad equivalente. Por este motivo, es necesario diseñar ese modelo que dé cuenta del comportamiento de la capacidad con la tensión y con la frecuencia. Como punto de partida se han aplicado las ecuaciones válidas en barreras Schottky a las estructuras MoO_x de nuestras células solares. La hipótesis de que este modelo puede ser utilizado en este tipo de estructuras está justificada principalmente en la similitud del diagrama de bandas de una barrera Schottky con nuestra heterounión MoO_x/c-Si. Aunque en el caso de la heterounión MoO_x/c-Si la barrera es mayor, si nos fijamos en la figura 5.1 observamos como en la intercara las barreras en la banda de conducción y de valencia son similares a una barrera Schottky. Además, el hecho de que el *gap* del MoO_x tenga una gran densidad de estados permitidos que además proporcionan un gran número de portadores, hace que su comportamiento pueda parecerse al de un metal. Para uniones Schottky, la dependencia de la capacidad con la tensión, para un sustrato tipo n, viene dada por la ecuación [16]:

$$C = \left[\frac{qN_D\epsilon_0\epsilon_{Si}}{2} \cdot \frac{1}{\left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q}\right)} \right]^{1/2} \quad (V.3)$$

$$\text{O de la manera más conveniente: } \frac{1}{C^2} = \frac{2}{qN_D\epsilon_0\epsilon_{Si}} \left(V_{bi} - V - \frac{KT}{q} \right) \quad (V.4)$$

A partir de esta ecuación, se puede obtener el potencial V_{bi} , que necesariamente está relacionado con la curvatura de las bandas en el silicio cristalino. En este tipo de estructuras V_{bi} se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción del semiconductor en la zona no invertida y la altura de la barrera Schottky, y en las ecuaciones anteriores se ha usado el criterio de que es positiva siempre. En la ecuación anterior N_D es la concentración de portadores donores ($2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) y ϵ_{Si} y ϵ_0 la permitividad eléctrica del silicio y del vacío respectivamente.

En la figura 5.9 se han representado las medidas de capacidad en función de la tensión aplicada en la forma $1/C^2$ frente a V para un amplio rango de frecuencias, desde 100 Hz a 500 kHz. Las medidas se realizaron a una célula basada en MoO_x de área 1cm^2 . En la figura se puede observar el comportamiento lineal de todas las medidas tal y como predice la ecuación V.4. También se puede observar que en las medidas realizadas a frecuencias inferiores a 10 kHz existe una dependencia de la pendiente con la frecuencia. Como observamos en la ecuación V.4, la pendiente debe ser un valor constante que no depende de ninguna variable por lo que este comportamiento no está previsto en la teoría de las uniones Schottky. Por el contrario, a altas frecuencias sí observamos como la pendiente es constante, lo que nos permite definir dos rangos diferentes de comportamiento en función de la frecuencia. El hecho de que existan comportamientos distintos a bajas y altas frecuencias es algo que ya está referenciado para otras estructuras como la estructura metal –aislante-semiconductor (MOS)y similares [17]. En este tipo de estructuras MOS existen dos tipos diferentes de cargas en la intercara, las cargas de inversión y las cargas de vaciamiento. Su comportamiento con la frecuencia consiste básicamente en que a bajas frecuencias los dos tipos de carga pueden seguir la señal, mientras que a altas frecuencias solo las cargas de vaciamiento lo logran [18].

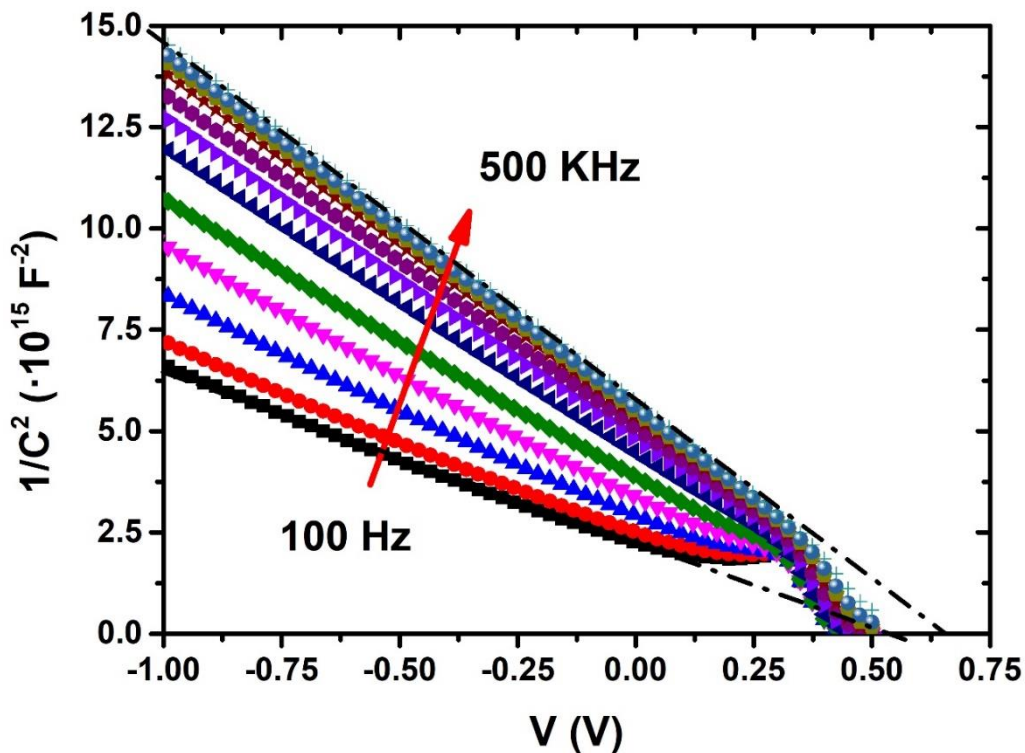


Figura 5.9 Inverso al cuadrado de la capacidad frente a la tensión aplicada en un rango amplio de frecuencias desde 100 Hz hasta 500 kHz.

Volviendo a nuestra estructura, el comportamiento diferente de las curvas C-V a altas y bajas frecuencias, difiere de lo esperado en una unión metal-semiconductor, en donde no existe esa dependencia. Para entender el comportamiento de las cargas es necesario tener en cuenta cómo evoluciona el diagrama de bandas de nuestra estructura cuando le aplicamos la polarización. Para ello vamos a ir al origen de dicho diagrama, a cómo se comportan las bandas del silicio cristalino y del MoO_x al depositar uno sobre el otro. En primer lugar, al poner en contacto el MoO_x con el silicio tipo n (figura 5.1), para que las funciones de trabajo se ajusten correctamente, los electrones de la banda de conducción en el silicio cristalino se mueven hacia el interior del material, dejando cargas fijas positivas y una región de vaciamiento sin portadores. Este proceso es similar al de cualquier unión de semiconductores y la anchura máxima de esa región de vaciamiento se puede calcular mediante la expresión:

$$x_d = \sqrt{\frac{4\epsilon_{Si}\epsilon_0\phi_F}{qN_D}} \quad (V.5)$$

En donde ϕ_F es la distancia en energía entre el nivel de Fermi y el nivel intrínseco del Si.

Para calcularlo partimos de densidad efectiva de estados en la banda de conducción ($N_C = 2.8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ para el silicio), del valor de dopado de la oblea ($N_D = 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$) y de la ecuación siguiente [19, 20]:

$$E_C - E_F = \frac{KT}{q} \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) = 0.24 \text{ eV} \quad (V.6)$$

Y como $E_C - E_i = 0.56 \text{ eV}$ para el silicio, obtenemos que $\phi_F = E_C - E_F = 0.32 \text{ eV}$. La expresión V.5 se aplica en los dispositivos MOS para conocer la anchura máxima de vaciamiento del semiconductor, y se toma como referencia para definir los procesos de fuerte y débil inversión [18]. Si aplicamos esta ecuación en nuestra estructura obtenemos $x_d = 0.65 \mu\text{m}$. Es difícil concretar cuánto se curvan las bandas en el silicio tipo n cuando lo ponemos en contacto con el MoO_x, sin embargo, varios autores apuntan a una curvatura tal que se produce una fuerte inversión en la superficie del silicio cristalino [6, 21, 22]. Este punto es importante, ya que supone la aparición de una carga de inversión (Q_{inv}) en la superficie del c-Si tipo n, y el comportamiento de dicha carga con la polarización externa debe ser tomada en cuenta. Siguiendo con la analogía con la estructura MOS, el efecto de este tipo de carga de inversión (portadores libres) se puede observar y analizar

en las curvas C-V medidas a altas y bajas frecuencias. Cuando se excita una estructura MOS con una tensión variable, nos encontramos con dos respuestas distintas de la carga (y por lo tanto de la capacidad) en función de la frecuencia. Cada uno de esos comportamientos se asocia a un tipo de carga diferente. Por un lado, los portadores mayoritarios del silicio responden a la excitación moviéndose desde la zona cercana a la intercara hacia el interior del silicio cristalino o viceversa (según en qué parte del ciclo de trabajo estemos). Dicho de otro modo, la zona de vaciamiento (cargas fijas) se amplía y reduce en función de la polarización. Este tipo de respuesta es prácticamente instantánea, ya que es capaz de seguir a la señal de excitación hasta frecuencias superiores a 10^{12} Hz [23]. Por otro lado, tenemos la respuesta de la carga de inversión, que se ha generado en la zona cercana a la intercara. El hecho de que sean cargas que deben generarse, hace que su respuesta a la excitación tenga una gran dependencia con la frecuencia, que se concreta en que a altas frecuencias no podemos observar su efecto en las medidas de capacidad [18]. Mientras que a bajas frecuencias tanto la carga de inversión como los portadores mayoritarios son capaces de responder a la polarización, a altas frecuencias solo los mayoritarios son capaces de hacerlo. El caso de la estructura MoO_x es muy similar al de la estructura MOS, aunque existe una diferencia fundamental: en el caso de la célula MoO_x no tenemos un aislante (óxido de silicio en MOS) y por lo tanto el paso de corriente sí es posible. Tras toda esta analogía, si volvemos a las medidas C-V de la figura 5.9, lo que estaríamos observando a alta frecuencia es la capacidad asociada a los mayoritarios (cambios en la anchura en la zona de vaciamiento), mientras que a bajas frecuencias la capacidad aumenta como consecuencia de la contribución de la carga de inversión, contribución que sí tiene una dependencia con la frecuencia.

Para profundizar más en el comportamiento de la carga de inversión Q_{inv} vamos a basarnos en la referencia [24]. En ese trabajo Chavali *et al.* realizan una serie de simulaciones sobre la heteroestructura HIT y explican el comportamiento observado en curvas C-V basándose en el comportamiento de la Q_{inv} . En ese trabajo, se expone una metodología muy útil para caracterizar una célula HIT, y además se propone que ese mismo procedimiento puede ser utilizado para la caracterización de heterouniones con MoO_x . Como en la estructura HIT no se produce inversión alguna, proponen la existencia de una Q_{inv} que consiste en huecos atrapados en el pozo de potencial definido por la altura de la barrera y la curvatura de la banda de valencia del silicio cristalino (figura 5.10 b).

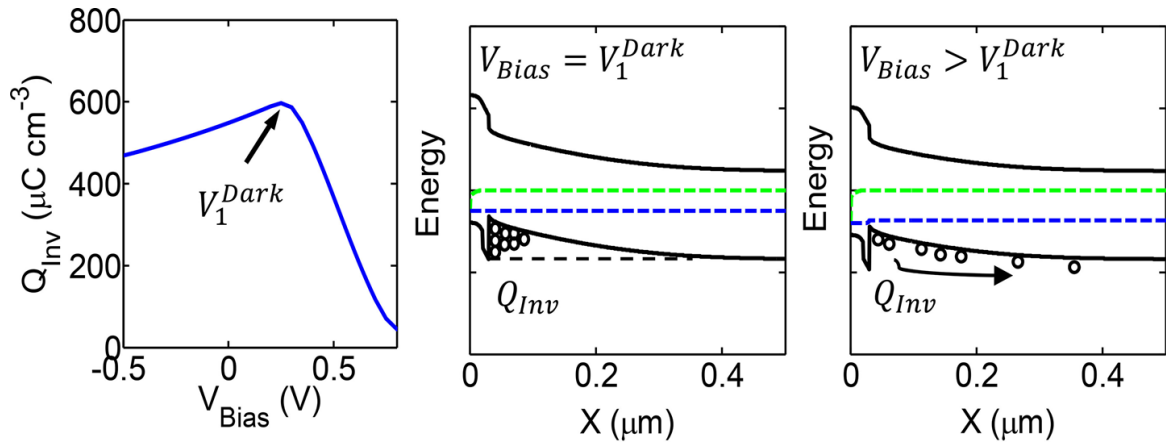


Figura 5.10 Comportamiento de la carga de inversión en una estructura HIT. Figura extraída de la referencia [24].

Como vemos en la figura, Q_{inv} aumenta según se polariza la estructura desde inversa hasta un punto a baja polarización directa al que llaman $V_{bias} = V_1^{Dark}$. Ese punto se define como la tensión necesaria para que se iguale la altura de la barrera en la unión con el fondo de la banda de valencia del silicio cristalino (figura 5.10 b). En ese punto la Q_{inv} alcanza su máximo valor debido a que el pozo de potencial alcanza su mayor superficie. A partir de ese valor de tensión, una de las paredes del pozo, la que forma la curvatura de la banda de valencia del c-Si, se hace menor que la barrera en la intercara, y parte de la carga comienza a desplazarse hacia estados de energía más favorables en el silicio cristalino. A partir de ese valor la Q_{inv} comienza a disminuir (figura 5.10 a).

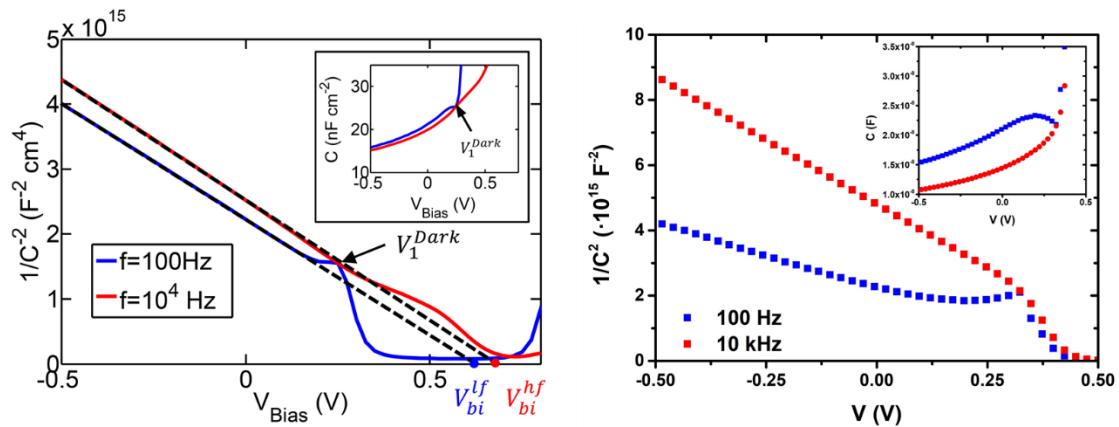


Figura 5.11 $1/C^2$ frente a la tensión de polarización: a) obtenida mediante simulación de una estructura HIT por Chavali et al. [24] b) medidas experimentales sobre la célula solar MoO_x .

El nexa entre nuestro trabajo sobre células solares de contactos selectivos y la estructura HIT analizada en la referencia [24] lo encontramos en la similitud de las medidas de capacidad. En la figura 5.11 se puede observar las simulaciones de $1/C^2 - V$ y $C-V$ obtenidas por Chavali *et al.* y las medidas experimentales realizadas en nuestros dispositivos con contactos MoO_x .

Es notable la gran coincidencia de las medidas obtenidas y la simulación, lo que nos hace pensar que el origen del comportamiento podría ser el mismo. Si aplicamos el mismo razonamiento en la estructura $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$, según vamos variando la polarización desde $V = -0.5 \text{ V}$ hacia $V = 0.5 \text{ V}$, el pozo de potencial definido por la barrera de potencial entre la intercara y la curvatura de la banda de valencia del c-Si, puede ir acumulando huecos (carga libre) hasta un punto de potencial que llamaremos por analogía $V_{bias} = V_1^{Dark}$. Por lo tanto, la capacidad medida va aumentando progresivamente hasta ese punto. La gran diferencia que nos encontramos es que en el diagrama de bandas de nuestro dispositivo, la altura de la barrera entre la banda de valencia del MoO_x y del c-Si es muy grande [6] (figura 5.1 a) y por lo tanto el límite superior de la banda de valencia del c-Si siempre será inferior a la altura de la barrera. Este hecho nos lleva a concluir que el punto V_1^{Dark} no puede estar definido como el punto donde coinciden en energía el fondo de la banda de valencia del c-Si y la altura de la barrera en la intercara.

No obstante, el valor en donde se produce un cambio en las medidas de capacidad en nuestras medidas es $V_1^{Dark} = 0.32 \text{ V}$. Si recordamos las medidas J-V en directa, para el mecanismo de conducción túnel obtuvimos una energía de activación de $E_a = 0.30 \text{ eV}$, que era similar al obtenido con las medidas J-V en inversa ($E_a = 0.28 \text{ eV}$). Los tres valores coinciden entre sí, lo cual parece indicar que el valor de V_1^{Dark} puede estar relacionado con la activación del proceso de túnel. Además, si aceptamos el razonamiento propuesto por Chavali *et al.*, el valor de V_1^{Dark} debe estar relacionado con el máximo de carga (huecos) atrapada en la zona invertida del c-Si. El principal problema es definir el pozo de potencial en nuestra estructura. Para ello, por analogía, una de las paredes es la curvatura de la banda de valencia del c-Si (igual que la propuesta por Chavali en la figura 5.9 b). La otra pared del pozo es la barrera entre las bandas de valencia, que es de varios eV y por lo tanto prácticamente infinita para los huecos. Sin embargo, como hemos comentado anteriormente, existen estados profundos en el *gap* del MoO_x ocasionados por vacantes de oxígeno. Esos estados son también accesibles a los huecos y están más

próximos energéticamente a los portadores atrapados en el pozo, de modo que podrían producirse saltos hacia esos niveles. Si además, esos niveles se encuentran a una distancia energética definida (V_1^{Dark}), ese salto en energía podría hacer las funciones de pared del pozo de potencial. Si unimos todas las piezas del rompecabezas, todo apunta a la existencia de un túnel activado a 0.3 eV entre los huecos situados en la banda de valencia del c-Si, y los estados en el *gap* del MoO_x. No obstante, más adelante, en el apartado 5.3 se concretará esta idea una vez obtenidos todos los resultados y con la ayuda del diagrama de bandas de la estructura.

Volviendo a los resultados de las curvas C-V, el hecho de que exista una variación de la pendiente a bajas frecuencias en la figura 5.9 afecta necesariamente al corte con el eje X de voltaje de la extrapolación del ajuste. En la ecuación V.3 apreciamos que para las barreras Schottky el corte con este eje se produce en $V_{bi} - kT/q$ y debería ser independiente de la frecuencia. Para evaluar esto, se ha representado en la figura 5.12 el potencial V_{bi} obtenido del ajuste, en función de la frecuencia de medida. Aunque se aprecia una tendencia creciente con la frecuencia, si observamos con cuidado la escala en el eje de ordenadas, vemos que la variación del valor es mínima (0.1 eV).

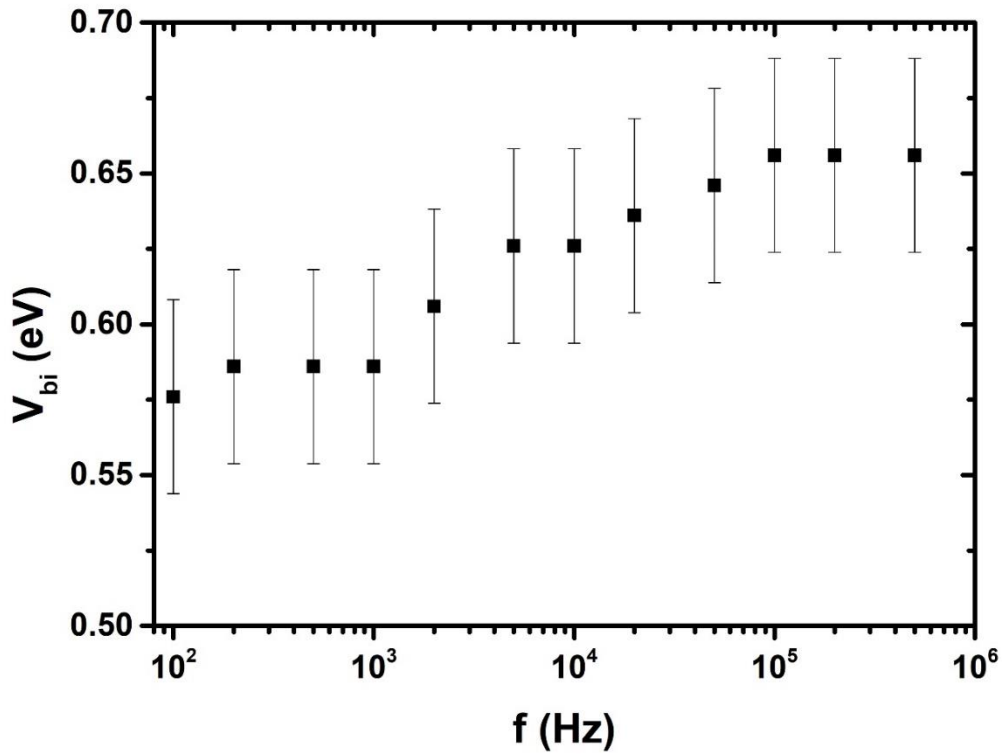


Figura 5.12 Representación de V_{bi} frente a la frecuencia. V_{bi} se ha obtenido mediante el ajuste de las medidas a la ecuación V.2.

Lo que sí nos muestra la figura es la existencia de dos regiones con potencial de contacto prácticamente constante: la primera hasta 1 kHz y de valor $V_{bi} = 0.58 \pm 0.06$ eV y la segunda desde 50 kHz hasta 500 kHz y de valor $V_{bi} = 0.66 \pm 0.06$ eV. Como hemos explicado anteriormente, a bajas frecuencias, parece que estamos observando el efecto en la capacidad de las cargas positivas fijas en la red del silicio y de los portadores libres generados en la zona de vaciamiento, mientras que a altas frecuencias solo el de las cargas fijas. Por este motivo, dado que la ecuación de la capacidad para uniones Schottky no contempla la contribución de los portadores libres, parece más lógico tomar como valor de V_{bi} el de alta frecuencia, ya que a alta frecuencia se observa únicamente el efecto de las cargas fijas.

Como se ha comentado anteriormente, V_{bi} en las barreras Schottky representa el valor del potencial de contacto, es decir la distancia entre el fondo de la banda de conducción y la altura de la barrera. Además, también en el caso de barreras Schottky, la altura de la barrera (ϕ_B) y el potencial de contacto (V_{bi}) están relacionados por la expresión [16]:

$$\phi_B = V_{bi} + V_0 \quad \text{V.6}$$

En donde V_0 se puede obtener mediante la expresión [16]:

$$V_0 = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_C}{N_D} \quad \text{V.7}$$

De este modo, se puede obtener el valor de $V_0 = 0.24$ eV, lo que implicaría un valor para la altura de la barrera ϕ_B a altas frecuencias $\phi_B = 0.9 \pm 0.06$ eV. Este valor, similar al valor de 0.9 eV de la energía de activación obtenida para el proceso de conducción observado a altas tensiones en las curvas I-V, nos conduce a pensar que son el resultado de una misma barrera física en la estructura. De hecho, por similitud con una unión Schottky, dicha barrera debería ser la altura de la barrera entre las bandas de conducción del silicio y del MoO_x .

5.1.3 Medidas C-f

Para concluir con las medidas experimentales, se presentan en la figura 5.13 las medidas Capacidad-frecuencia a diferentes polarizaciones en directa. En la figura se presentan resultados hasta $f = 10^5$ Hz. Por encima de este valor se observa un proceso de relajación de la capacidad, pero su análisis es complicado ya que a esas frecuencias

cualquier variación con la presión de las puntas con las que medimos podría estar afectando a la medida. En la figura apreciamos como hay dos tendencias diferentes en función de la polarización. A bajas polarizaciones ($V < 0.3$ V) las curvas tienen un comportamiento y a altas polarizaciones otro ($V > 0.6$ V) y entre esos dos comportamientos existe una transición ($V = 0.4 - 0.5$ V). El cambio entre estas dos tendencias coincide con el cambio entre mecanismos de conducción. Si nos fijamos en la figura 5.4, comprobamos que la curva I-V a 300 K cambia entre los procesos a baja y alta polarización en el entorno de 0.4 – 0.5 V. Dado que para altas polarizaciones la muestra conduce de manera notable (figura 5.4) y el efecto de la resistencia serie es apreciable, es difícil sacar conclusiones de las curvas C-f en este rango.

En cuanto a los datos experimentales, en la figura observamos como la capacidad tiende a un valor constante a bajas frecuencias. En las curvas medidas a baja polarización tiende a un valor de en torno a $2.5 \cdot 10^{-8}$ F y las curvas medidas a altas polarización a un valor de $2 \cdot 10^{-6}$ F. Además, las curvas medidas a baja polarización parecen tender también a un valor constante de capacidad a altas frecuencias.

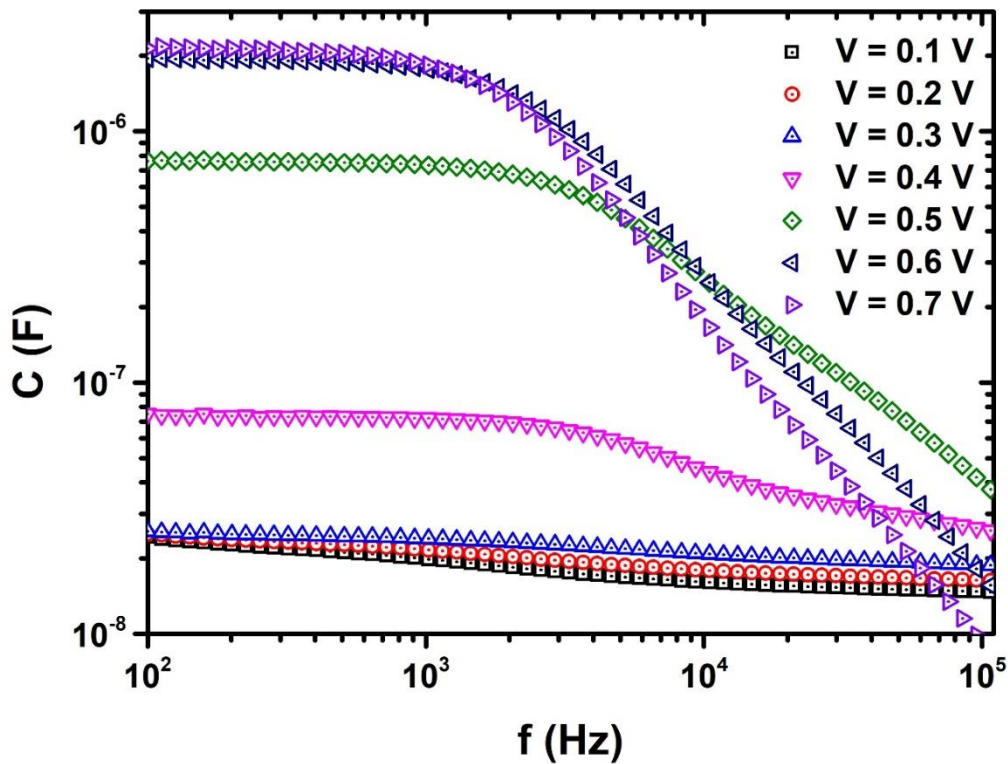


Figura 5.13 Medidas C-f a diferentes polarizaciones en escala doble logarítmica.

Siguiendo con la analogía con las uniones a-Si/c-Si, todas las medidas C-f se han ajustado al modelo propuesto en la referencia [24]. Como hemos visto en la anterior sección, la respuesta de la capacidad no puede modelarse de manera simple mediante capacidades en serie o paralelo ya que existe una clara dependencia con la frecuencia. Sin embargo, si es posible usar una ecuación semiempírica a la que ajustemos las medidas [24]:

$$C = C_{hf} + \frac{C_{lf} - C_{hf}}{\left(1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^\alpha\right)^\beta} \quad \text{V.8}$$

Ecuaciones similares en forma (no en concepto) a la V.8 han sido utilizadas para modelar el comportamiento de propiedades de semiconductores como por ejemplo la dependencia de la movilidad con el dopado o con el campo eléctrico [25]. En la fórmula V.8, C_{hf} y C_{lf} son las capacidades a alta y baja frecuencia respectivamente, f_c la frecuencia de corte y α y β son parámetros de ajuste. Para obtener el valor de la frecuencia de corte se ha calculado la derivada de las curvas C-f y se ha representado en la figura 5.14. Los máximos observados en dicha figura marcan los puntos de inflexión de la capacidad y por lo tanto la frecuencia de corte.

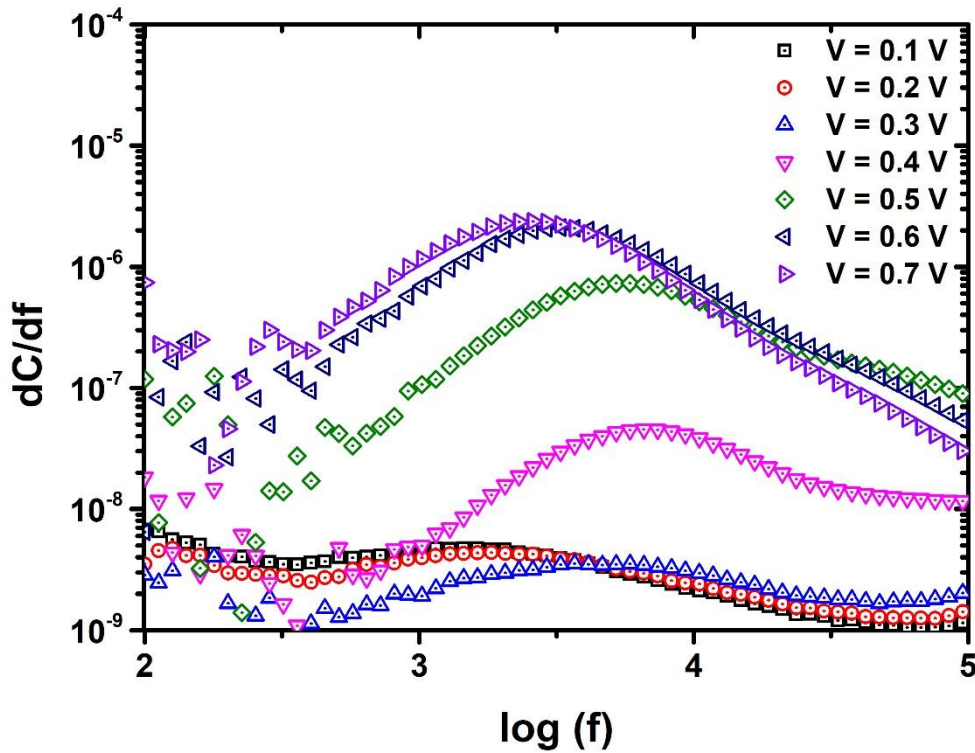


Figura 5.14 Derivada de la capacidad con respecto a la frecuencia, representada en función del logaritmo de la frecuencia. f_c es el máximo de cada curva.

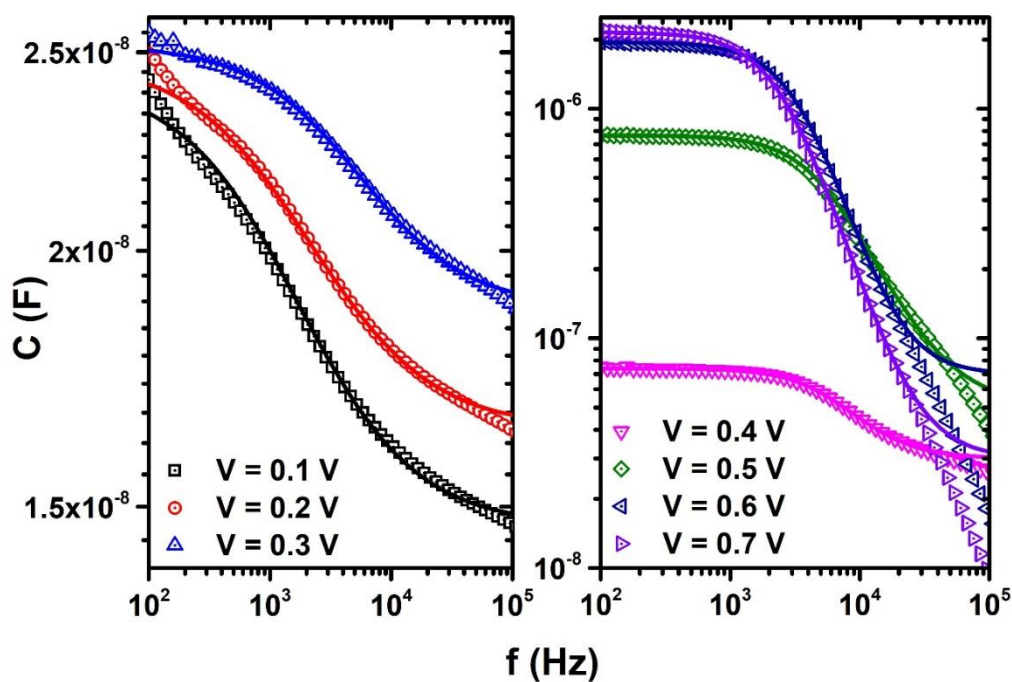


Figura 5.15 Curvas C - f medidas y los ajustes a la ecuación V.6

En la figura vemos como la frecuencia de corte varía entre 10^3 y $6 \cdot 10^3$ en función del potencial aplicado. Con dicho valor ya podemos ajustar cada una de las medidas a la ecuación V.8. Dado que las diferencias entre valores de capacidad son altas, para poder observar de manera más cómoda los ajustes, se han representado en dos gráficas diferentes (figura 5.15).

V (V)	f_c (Hz)	C_{hf} (F)	C_{lf} (F)	α	β
0.1	$1.29 \cdot 10^3$	$1.47 \cdot 10^{-8}$	$2.42 \cdot 10^{-8}$	0.90	1.00
0.2	$1.83 \cdot 10^3$	$1.64 \cdot 10^{-8}$	$2.48 \cdot 10^{-8}$	0.85	1.05
0.3	$5.21 \cdot 10^3$	$1.88 \cdot 10^{-8}$	$2.52 \cdot 10^{-8}$	0.95	1.08
0.4	$6.58 \cdot 10^3$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	$7.40 \cdot 10^{-8}$	1.80	0.95
0.5	$5.21 \cdot 10^3$	$5.00 \cdot 10^{-8}$	$7.65 \cdot 10^{-7}$	1.80	0.80
0.6	$3.68 \cdot 10^3$	$7.00 \cdot 10^{-8}$	$1.95 \cdot 10^{-6}$	1.90	1.10
0.7	$2.59 \cdot 10^3$	$3.00 \cdot 10^{-8}$	$2.15 \cdot 10^{-6}$	1.90	1.00

Tabla V.2 Valores obtenidos del ajuste de las curvas C - f .

El proceso de relajación de la capacidad que se ha observado podría explicarse con el comportamiento de la carga de inversión Q_{inv} . Mientras que a bajas frecuencias ($< f_c$) dicha carga tiene capacidad de responder a la señal aplicada [24], a altas frecuencias ($> f_c$) no es lo suficientemente rápida. Estos resultados y el buen ajuste obtenido parecen indicar que la Q_{inv} juega un papel determinante en el comportamiento de este tipo de célula solar. En la tabla V.2 se presentan los valores obtenidos del ajuste de las curvas C-f al modelo de la ecuación V.8.

5.2 Mecanismos de transporte

Para ordenar y explicar todos estos resultados se ha dibujado en la figura 5.16 un diagrama de bandas cualitativo de una célula solar con un contacto selectivo de MoO_x . Esta figura está basada en los diagramas de bandas presentados en las referencias [6, 9, 26] y pretende ayudar visualmente a explicar los mecanismos de transporte propuestos para este dispositivo.

Si recordamos brevemente, la gran función de trabajo del MoO_x [27] produce una fuerte curvatura en las bandas del silicio tipo n. La curvatura es tan pronunciada que aparece una zona de inversión de carga en la superficie del silicio, con una concentración de huecos mayor que la concentración de electrones del sustrato [5]. Esta zona tipo p cerca de la superficie se ha representado de color amarillo en la figura 5.16. En cuanto al MoO_x sub-estequiométrico se sabe que tiene una alta densidad de vacantes de oxígeno, lo que provoca una distribución casi continua de niveles de energía dentro de su *gap*. Como hemos visto, estos estados en el *gap* parecen jugar un papel capital para explicar los mecanismos de transporte, inyección y extracción de huecos a través del MoO_x . Durante el análisis de los resultados se ha sugerido un mecanismo túnel para explicar la corriente de portadores en el rango de baja tensión, con una energía de activación de 0.3 eV. Las opciones de caminos de conducción para portadores no son muchas. En primer lugar, podría existir túnel a través de la barrera en la banda de conducción entre el MoO_x y el c-Si, de manera similar al túnel termoiónico en las barreras Schottky [13]. Sin embargo, esa opción explicaría solo el resultado obtenido en polarización directa, ya que para polarización inversa (y para condiciones de iluminación) la dirección de los portadores es la misma, pero de sentido contrario. Dado que los valores de energía de activación obtenidos son similares en ambas polarizaciones, parece razonable pensar en el mismo proceso, y por lo tanto descartar esta opción.

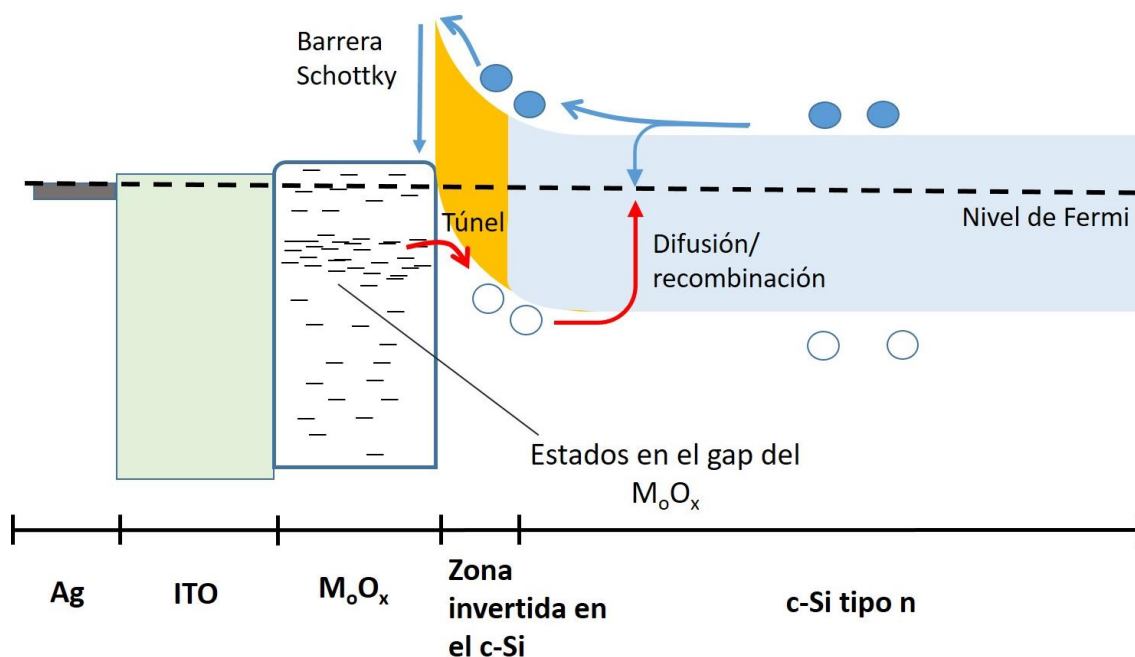


Figura 5.16 Diagrama de bandas de una célula solar con un contacto selectivo de MoO_x . Se pueden observar en la figura los diferentes caminos de conducción en condiciones de oscuridad y polarización directa: túnel, barrera Schottky, y difusión/recombinación.

También se ha escrito sobre la formación de una capa ultra fina de SiO_x interfacial entre el sustrato de Si y el MoO_x [28], que además explicaría la buena pasivación de la capa de MoO_x . Automáticamente se podría asociar el mecanismo túnel observado en la característica J-V con el transporte a través del SiO_x . Sin embargo, dado que todas las corrientes en el dispositivo deben fluir a través del hipotético SiO_x , el proceso túnel limitaría la corriente en todo el rango de voltaje, algo que no se ha observado en las características J-V. Es decir, en las medidas presentadas en la figura 5.4 solo observaríamos una única pendiente, la del proceso túnel.

Además, del análisis de las curvas C-V se ha obtenido un valor de tensión $V_1^{\text{Dark}} = 0.32 \text{ eV}$ que también apunta en la misma dirección. Ese valor de tensión ha sido relacionado con el máximo de carga acumulada en la capa de inversión en estructuras HIT [24]. El problema que aquí surge es encontrar el nexo entre ambas estructuras que tienen el mismo comportamiento experimental, pero diagramas de bandas diferentes. Para ilustrar este punto, en la figura 5.17 se han representado los diagramas de bandas de las estructuras en cuestión. Esos diagramas de bandas se han obtenido mediante el programa

de simulación pc1D, pero debe tenerse en cuenta que la estructura simulada es una simplificación de la zona de la unión, que son diagramas cualitativos y que solo tienen el objetivo de ayudar visualmente a la explicación que a continuación será propuesta. En ambas heterouniones, el programa pc1d no tiene en su base de datos ni el MoO_x ni el a-Si dopado. Así que, para poder simularlos se han introducido los valores conocidos de *gap*, concentración intrínseca, constante dieléctrica y dopado de ambos materiales. En a) y b) se pueden observar los diagramas de bandas de una heterounión a-Si(p)/c-Si(n) en condiciones de no polarización (a) y para una polarización $V = V_1^{Dark}$ (b). En c) se puede observar una heterounión MoO_x/c-Si tipo n para la polarización $V = V_1^{Dark}$ (el valor de V_1^{Dark} es diferente para cada estructura) . Se debe tener en cuenta que la simulación del comportamiento en polarización de la estructura MoO_x/c-Si fue imposible, ya que el programa no está preparado para trabajar con este tipo de uniones. Por este motivo, y dado que el único objeto de presentar este diagrama de bandas es proponer el comportamiento que sigue la carga de inversión, se ha usado el diagrama de bandas en $V=0V$ que sí lo simula pc1d, y se han dibujado los estados en el *gap* en el MoO_x de modo que se pueda explicar mejor el comportamiento de la estructura. Volviendo a la unión a-Si(p)/c-Si(n), observamos como en situación de equilibrio (a), existe un pozo de potencial en la intercara bien definido por la curvatura de las bandas del silicio amorfo y el cristalino. Los huecos con mayor energía que la altura de las paredes del pozo podrán salir del mismo mientras que los huecos con menor energía quedarán atrapados formando lo que se ha denominado Q_{inv} . Al polarizar la estructura en directa, la curvatura de las bandas en el c-Si tiende a aplanarse debido a que baja la barrera de potencial en la unión. Según vamos aumentando la polarización, el pozo de potencial aumenta de tamaño y por lo tanto también la carga almacenada en él, Q_{inv} . Este aumento de Q_{inv} tiene lugar hasta que la banda de valencia del c-Si se sitúa al mismo nivel que la altura de la barrera de potencial en la heterounión (b). En ese punto, la carga Q_{inv} alcanza su valor máximo, ya que para polarizaciones superiores una de las paredes del pozo (banda de valencia del c-Si) comienza a disminuir su tamaño, provocando que parte de esa carga Q_{inv} tenga energía suficiente para salir hacia el c-Si. El potencial en el cual se alcanza dicho máximo es el que hemos denominado como $V = V_1^{Dark}$ (figura 5.17 (b)). Toda esta explicación sobre el comportamiento de la estructura HIT es la propuesta de Chavali *et al.* [24] comentada anteriormente.

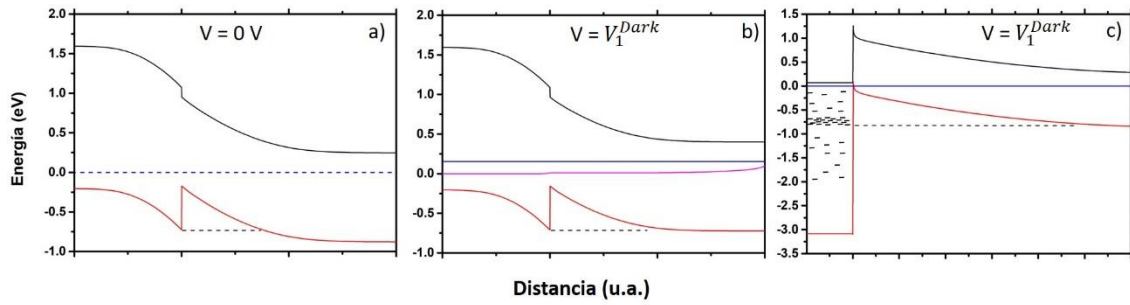


Figura 5.17 Diagramas de bandas de una estructura (*a*-Si tipo *p*)/(*c*-Si tipo *n*) sin polarizar (a), esa misma estructura para una polarización $V = V_1^{Dark}$ (b) y una estructura $\text{MoOx}/(c\text{-Si tipo } n)$ también para una polarización $V = V_1^{Dark}$.

Dado que el comportamiento de la capacidad con la polarización de la célula MoOx es similar al de la célula HIT (figura 5.11), los resultados obtenidos pueden ser explicados apoyándonos en el diagrama de bandas de una forma análoga. Sin embargo, existe una gran diferencia entre ambas estructuras, que previamente ya se ha mencionado, pero que no está de más reiterarla: en el diagrama de bandas de la heterounión $\text{MoOx}/c\text{-Si}$, (figura 5.17 (c)), el gran valor del *gap* del óxido de molibdeno impide que, bajo ningún valor de polarización, la parte superior de la banda de valencia del silicio cristalino se sitúe al mismo nivel que la altura de la barrera entre ambos materiales. Esto, necesariamente implica que al ir aumentando la polarización en directa y por lo tanto aplanando la curvatura de la banda en el $c\text{-Si}$, cada vez más huecos tienen energía suficiente para superar esa barrera e ir hacia el silicio cristalino tipo *n*. Esto, a su vez implica que la Q_{inv} debería disminuir continuamente al aumentar la polarización. En ese caso, no se observaría en la curva $1/C^2 - V$ ningún cambio en $V = V_1^{Dark}$. Sin embargo, sí se observa un cambio en las medidas experimentales. Por lo tanto, para explicar los resultados observados, vamos a introducir en la explicación el comportamiento de los estados energéticos del *gap* del MoOx . Como se ha comentado previamente, al depositar el material, aparecen vacantes de oxígeno que causan una distribución de niveles de energía dentro de su *gap*. De hecho, Battaglia *et al.* [6] describen una banda de defectos en esa distribución casi continua por donde podrían circular los portadores de carga. Otros autores se han referido a estos estados en el *gap*, para ciertos óxidos, como una "banda de cuasi-conducción" [29]. Con todo, lo que se propone es la existencia de una banda de estados permitidos en el seno del *gap* del MoOx , independientemente de que existan otros estados aislados (figuras 5.16 y 5.17c). Los huecos atrapados en el pozo de potencial de la capa de inversión del $c\text{-Si}$ (Q_{inv}) podrían alcanzar esa banda de estados permitidos

mediante un proceso túnel, si adquieren energía suficiente para ello. De este modo, ya podemos explicar el comportamiento de la capacidad con el voltaje del mismo modo que lo hemos hecho para la unión silicio amorfo silicio cristalino. En este caso, el pozo de potencial que almacena Q_{inv} (huecos) en la capa de inversión del c-Si está formado por: la curvatura de la banda de valencia del c-Si (del mismo modo que en las células HIT) y por la barrera entre el límite superior de la banda de estados permitidos en el *gap* del MoO_x y la banda de valencia en la superficie del c-Si (figura 5.16 (c)). En estas circunstancias, el comportamiento de la Q_{inv} es similar al caso anterior. Según vamos aumentando la polarización en directa, la curvatura de la banda de valencia del c-si disminuye y por lo tanto una de las paredes del pozo. El valor de polarización en el cual el fondo de la banda de valencia se sitúa al mismo nivel que la parte superior de la banda de estados permitidos en el *gap* del MoO_x es $V = V_1^{Dark}$, y la Q_{inv} alcanza su valor máximo. A partir de ese valor de polarización, como la barrera del pozo es cada vez menor, los huecos con energía suficiente pueden salir hacia el silicio cristalino.

Resumiendo, se puede concluir que el proceso túnel observado consiste en el transporte de huecos desde el pozo de potencial y los estados del *gap* del MoO_x (figura 5.16) mediante los cuales llegan al ITO. Este proceso túnel es similar al explicado por Schulze et al. [14] para células solares de heterounión a-Si/c-Si mediante la teoría MTCE (*Multitunneling capture emission*). En ese caso, los portadores provenientes del c-Si se adentran en estados dentro del *gap* del silicio amorfo en donde se recombinan mediante la captura o reemisión de otro portador. Los valores obtenidos del ajuste de las características J-V están dentro de los valores esperados en un mecanismo MTCE. La densidad de corriente de saturación en los procesos MTCE es exponencialmente dependiente de $1/T$ siguiendo una expresión similar a la Eq. II.23 [30]. La energía de activación de en torno a 0.30 eV es consistente con los valores publicados de energía de activación en diferentes heterouniones con silicio cristalino [14, 31]. La gran coincidencia entre los resultados experimentales y los valores previstos por el modelo MTCE, respalda nuestra explicación de un proceso túnel dominante a bajos voltajes.

En cuanto al proceso observado a altas tensiones en las características J-V, como se ha comentado existen dos procesos que podrían estar relacionados con los valores obtenidos del ajuste: difusión/recombinación en el silicio cristalino y el transporte de electrones entre las bandas de conducción del c-Si y del MoO_x en la intercara. Aunque estos dos mecanismos podrían justificar un factor de idealidad de $n_I = 1.20$ y una energía

de activación de 0.90 eV [14], no parece que el proceso observado en las características J-V sea difusión/recombinación como vamos a ver a continuación. De acuerdo con la figura 5.16, el proceso túnel y el proceso de difusión/recombinación están en serie. De hecho, cualquier proceso de transporte que involucre la difusión de huecos en el c-Si tipo n, estaría en serie con el túnel de huecos a través del MoO_x. El mismo razonamiento se puede aplicar para cualquier proceso que involucre la recombinación de electrones provenientes del c-Si antes de llegar al MoO_x. Sin embargo, en las características J-V de la figura 5.4 se observa claramente como los procesos de baja y alta tensión ocurren en paralelo, sumando sus corrientes. Inmediatamente, esto sugiere que el proceso que observamos con energía de activación 0.9 eV no puede ser difusión /recombinación o cualquier otro proceso en serie con el túnel. Observando el diagrama de la figura 5.16 el único proceso de conducción en paralelo con el túnel anteriormente descrito, es la inyección de electrones desde la banda de conducción del c-Si a través de la barrera de potencial hacia el MoO_x. Esta estructura es similar a una unión Schottky, pero con la diferencia de que la altura de la barrera es muy alta debido a la alta función de trabajo del MoO_x. La fuerte inversión inducida en la superficie del silicio explica la alta energía de activación de 0.9 eV. En cuanto al factor de idealidad, un valor de $n = 1.20$ es mayor que el esperado para las barreras Schottky ($n = 1$) lo cual podría estar relacionado con una caída de voltaje en el MoO_x y, por lo tanto, dependería de su grosor [32]. Por último, partiendo de las medidas C-V y un ajuste a un modelo basado en una estructura metal-semiconductor con una carga de inversión dependiente de la frecuencia, hemos obtenido de nuevo un valor de 0.9 eV para la barrera, lo cual parece confirmar el mecanismo a través de la barrera Schottky.

5.3 Conclusiones

En este capítulo se han presentado resultados de la caracterización eléctrica de células solares basadas en un contacto selectivo de MoO_x. En las células estudiadas se ha medido una eficiencia de conversión del 14.7%, una $V_{OC} = 614$ mV, una $J_{SC} = 32.8$ mA/cm² y un $FF = 73.2\%$. Estos valores, aunque inferiores a los del estado del arte para células de heterounión, suponen la eficiencia más alta conocida para heterouniones directas MoO_x/c-Si tipo n sin ninguna capa pasivante adicional entre ellas.

A partir de las características J-V en oscuridad en función de la temperatura, se han identificado dos procesos de transporte diferentes: un proceso túnel y un proceso

similar al esperado en barreras Schottky. El proceso túnel domina las características eléctricas a bajas tensiones. La dependencia exponencial de la densidad de corriente de saturación de dicho proceso en función de $1000/T$ y el valor obtenido para la energía de activación $E_a=0.30\pm0.01$ eV sugieren un proceso túnel de tipo MTCE. Los valores obtenidos del ajuste a altas tensiones apuntan a que en este rango de tensiones la corriente está dominada principalmente por el mecanismo de transporte a través de la barrera entre las bandas de conducción del MoO_x y del c-Si. El comportamiento en este rango es por lo tanto similar al de una barrera Schottky.

Las medidas de capacidad en función de la tensión sobre las células solares apuntan también en la misma dirección. Se han ajustado las medidas experimentales a un modelo basado en barreras Schottky obteniendo ajustes bastante buenos. En dicho modelo, se ha tenido en cuenta la dependencia de la pendiente del ajuste para frecuencias inferiores a 10 kHz, algo que no está previsto en uniones metal-semiconductor. El hecho de que para frecuencias superiores no exista esta dependencia, y por lo tanto la existencia de dos comportamientos diferentes, se ha asociado a dos tipos de carga distintas. Por un lado tendríamos la respuesta de los mayoritarios, capaces de responder hasta frecuencias superiores a MHz, y, por otro lado, la respuesta de lo que se ha definido como carga de inversión Q_{inv} que tiene un rango de respuesta menor. Esa Q_{inv} aparece al producirse la inversión en el Si cristalino y está formada por portadores libres (huecos en silicio tipo n). Además, Q_{inv} está confinada en un pozo de potencial definido en la intercara MoO_x /silicio cristalino y la banda de valencia del silicio cristalino. Mediante la carga Q_{inv} se ha explicado el comportamiento de las medidas C-V y C-f y se ha realizado un análisis del diagrama de bandas de la célula solar. Analizando el comportamiento de la Q_{inv} , principalmente en función de cómo se confina en el pozo, se ha propuesto una explicación a dichas medidas. Para ello, se ha considerado la existencia de una banda de estados permitidos en el *gap* del MoO_x , a través de la cual puedan moverse los portadores.

Finalmente, concluimos que todo el análisis del capítulo contribuye a un entendimiento más profundo de las células solares de contactos selectivos basadas en MoO_x , cuya investigación está aún en un estadio inicial y tiene un largo recorrido por delante.

Bibliografia

- [1] J.-H. Yang *et al.*, "Dopant-Free Hydrogenated Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cells Using Molybdenum Oxide and Lithium Fluoride," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 45, pp. 23459-23468, Nov 14 2013, doi: 10.1021/jp4031656.
- [2] H.-D. Um, N. Kim, K. Lee, I. Hwang, J. H. Seo, and K. Seo, "Dopant-Free All-Back-Contact Si Nanohole Solar Cells Using MoO_x and LiF Films," *Nano Letters*, vol. 16, no. 2, pp. 981-987, Feb 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.5b03955.
- [3] K. A. Nagamatsu *et al.*, "Titanium dioxide/silicon hole-blocking selective contact to enable double-heterojunction crystalline silicon-based solar cell," *Applied Physics Letters*, vol. 106, no. 12, Mar 23 2015, Art no. 123906, doi: 10.1063/1.4916540.
- [4] L. G. Gerling, S. Mahato, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, "Characterization of Transition Metal Oxide/Silicon Heterojunctions for Solar Cell Applications," *Applied Sciences-Basel*, vol. 5, no. 4, pp. 695-705, Dec 2015, doi: 10.3390/app5040695.
- [5] J. Bullock, A. Cuevas, T. Allen, and C. Battaglia, "Molybdenum oxide MoO_x: A versatile hole contact for silicon solar cells," *Applied Physics Letters*, vol. 105, no. 23, Dec 8 2014, Art no. 232109, doi: 10.1063/1.4903467.
- [6] C. Battaglia *et al.*, "Silicon heterojunction solar cell with passivated hole selective MoO_x contact," *Applied Physics Letters*, vol. 104, no. 11, Mar 17 2014, Art no. 113902, doi: 10.1063/1.4868880.
- [7] C. Battaglia *et al.*, "Hole Selective MoO_x Contact for Silicon Solar Cells," *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 967-971, Feb 2014, doi: 10.1021/nl404389u.
- [8] J. Geissbuehler *et al.*, "22.5% efficient silicon heterojunction solar cell with molybdenum oxide hole collector," *Applied Physics Letters*, vol. 107, no. 8, Aug 24 2015, Art no. 081601, doi: 10.1063/1.4928747.
- [9] L. G. Gerling *et al.*, "Transition metal oxides as hole-selective contacts in silicon heterojunctions solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 145, pp. 109-115, Feb 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2015.08.028.
- [10] H. R. Philipp and E. A. Taft, "Optical constant of silicon in the region 1 to 10 eV," *Physical Review*, vol. 120, no. 1, pp. 37-38, 1960 1960, doi: 10.1103/PhysRev.120.37.
- [11] M. Colina, A. B. Morales-Vilches, C. Voz, I. Martin, P. R. Ortega, and R. Alcubilla, "Low Surface Recombination in Silicon-Heterojunction Solar Cells With Rear Laser-Fired Contacts From Aluminum Foils," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 5, no. 3, pp. 805-811, May 2015, doi: 10.1109/jphotov.2015.2411055.
- [12] A. Kassis and M. Saad, "Analysis of multi-crystalline silicon solar cells at low illumination levels using a modified two-diode model," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 12, pp. 2108-2112, Dec 2010, doi: 10.1016/j.solmat.2010.06.036.
- [13] A. G. Milnes and D. L. Feucht, I. Academic Press, Ed. *Heterojunctions and Metal-Semiconductor Junctions*. 1972.
- [14] T. F. Schulze, L. Korte, E. Conrad, M. Schmidt, and B. Rech, "Electrical transport mechanisms in a-Si:H/c-Si heterojunction solar cells," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, no. 2, Jan 15 2010, Art no. 023711, doi: 10.1063/1.3267316.
- [15] H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, and K. Tanaka, "electrical porperties of n amorphous p-crystalline silicon heterojunctions," *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 4, pp. 1012-1019, 1984 1984, doi: 10.1063/1.333193.
- [16] D. K. Schroder, J. W. a. Sons, Ed. *Semiconductor material and device characterization*, Third ed. 2006.
- [17] R. Engel-Herbert, Y. Hwang, and S. Stemmer, "Comparison of methods to quantify interface trap densities at dielectric/III-V semiconductor interfaces," *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 12, Dec 15 2010, Art no. 124101, doi: 10.1063/1.3520431.
- [18] E. H. Nicollian and J. R. Brews, J. W. a. Sons, Ed. *MOS (Metal Oxide Semiconductor) Physics and Technology*. 1982.

- [19] "<http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Si/bandstr.html>."
- [20] S. S. Li, Springer, Ed. *Semiconductor Physical Electronics*, second ed. 2006.
- [21] R. Garcia-Hernansanz *et al.*, "Transport mechanisms in silicon heterojunction solar cells with molybdenum oxide as a hole transport layer," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 185, pp. 61-65, Oct 2018, doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.019.
- [22] R. A. Vijayan *et al.*, "Hole-Collection Mechanism in Passivating Metal-Oxide Contacts on Si Solar Cells: Insights From Numerical Simulations," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 8, no. 2, pp. 473-482, Mar 2018, doi: 10.1109/jphotov.2018.2796131.
- [23] R. M. Warner and B. L. Grung, *Transistors*. United States of America: John Wiley and Sons, Inc., 1983.
- [24] R. V. K. Chavali *et al.*, "Multiprobe Characterization of Inversion Charge for Self-Consistent Parameterization of HIT Cells," *Ieee Journal of Photovoltaics*, vol. 5, no. 3, pp. 725-735, May 2015, doi: 10.1109/jphotov.2014.2388072.
- [25] S. M. Sze, *Physics of semiconductor Devices*. New York: John Wiley & Sons, 1981.
- [26] T. Sun *et al.*, "Investigation of MoO_x/n-Si strong inversion layer interfaces via dopant-free heterocontact," *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*, vol. 11, no. 7, Jul 2017, Art no. 1700107, doi: 10.1002/pssr.201700107.
- [27] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kroeger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn, "Transition Metal Oxides for Organic Electronics: Energetics, Device Physics and Applications," *Advanced Materials*, vol. 24, no. 40, pp. 5408-5427, Oct 23 2012, doi: 10.1002/adma.201201630.
- [28] L. G. Gerling, C. Voz, R. Alcubilla, and J. Puigdollers, "Origin of passivation in hole-selective transition metal oxides for crystalline silicon heterojunction solar cells," *Journal of Materials Research*, vol. 32, no. 2, pp. 260-268, Jan 2017, doi: 10.1557/jmr.2016.453.
- [29] Z. Q. Liu *et al.*, "Reversible metal-insulator transition in LaAlO₃ thin films mediated by intragap defects: An alternative mechanism for resistive switching," *Physical Review B*, vol. 84, no. 16, Oct 7 2011, Art no. 165106, doi: 10.1103/PhysRevB.84.165106.
- [30] A. R. Riben and D. L. Feucht, "NGE-PGAAS HETEROJUNCTIONS," *Solid-State Electronics*, vol. 9, no. 11-1, pp. 1055-&, 1966 1966, doi: 10.1016/0038-1101(66)90129-8.
- [31] L. F. Marsal, I. Martin, J. Pallares, A. Orpella, and R. Alcubilla, "Annealing effects on the conduction mechanisms of p(+)-amorphous-Si_{0.8}C_{0.2} : H/n-crystalline-Si diodes," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 4, pp. 2622-2626, Aug 15 2003, doi: 10.1063/1.1591073.
- [32] H. C. Card and E. H. Rhoderick, "Studies of tunnel MOS diodes .1. Interface effects in silicon Schottky diodes," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 4, no. 10, pp. 1589-+, 1971 1971, doi: 10.1088/0022-3727/4/10/319.

VI. CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS



CAPÍTULO 6. CONSIDERACIONES FINALES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1 Conclusiones

Para finalizar, en este capítulo se recogen las ideas y conclusiones principales de la memoria. Dado que en todos los capítulos hay un apartado de conclusiones, aquí solo se presentan las ideas más notables.

Se han fabricado láminas de silicio amorfo hidrogenado utilizando técnicas no convencionales. Para fabricar silicio amorfo dopado se ha montado un sistema de pulverización catódica de alta presión. Mediante el depósito y análisis de multitud de muestras, se ha optimizado el sistema y se han definido las mejores condiciones de depósito. También se han identificado los problemas derivados de usar esta técnica.

También se ha depositado silicio amorfo, en este caso intrínseco, mediante ECR-PECVD. De nuevo se han identificado las condiciones óptimas de proceso y se han logrado láminas con buenas propiedades pasivantes a temperaturas de depósito inferiores a 250 °C. Se han obtenido valores de densidad de estados interfaciales (D_{it}) del orden de $10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$ en estas láminas, similares a los obtenidos con otros materiales o con a-Si:H depositado mediante otras técnicas. Como resultado de esta investigación, se ha adaptado el método de la conductancia, normalmente utilizado para caracterizar la densidad de estados interfaciales en estructuras MIS, a la caracterización de estructuras metal/silicio amorfo intrínseco/silicio cristalino. La sencillez de las medidas necesarias para aplicar este modelo hace que sea muy interesante su aplicación para caracterizar este tipo de estructuras.

En cuanto a las contribuciones en el área de las células solares basadas en heterouniones con silicio, se han fabricado células HIT con material de silicio supersaturado de Ti y de V. Para modelar las medidas eléctricas en estas células ha sido necesario modificar el modelo de los dos diodos en paralelo introduciendo un nuevo elemento en serie con uno de los dos diodos, que se ha identificado que está relacionado con efectos de acoplo eléctrico con la banda intermedia. De este modo se ha logrado explicar los procesos de conducción en este tipo de células.

En las medidas en condiciones de iluminación, hemos visto que en las células con material supersaturado, se ha aumentado la absorción de fotones de energía menor al *gap* del silicio, con respecto a la célula de referencia. Este resultado es muy notable ya que indica que estas células son capaces de absorber un rango mayor del espectro solar que las células de silicio, de manera operativa., por lo que podrían dar lugar a células de mayor eficiencia de acuerdo con la teoría de la banda intermedia. Todas las medidas experimentales, así como los resultados obtenidos, son coherentes con la formación de una banda intermedia en el material supersaturado.

Finalmente, de la caracterización de células con contactos selectivos se han obtenido todos los procesos de transporte en dichas células. Hasta donde podemos saber, no existe ningún modelo de conducción en este tipo de células y en esta tesis se propone uno que es consistente con las medidas eléctricas. En dicho modelo se propone una conducción Schottky en paralelo a una conducción túnel a través del óxido de molibdeno como mecanismos principales de transporte. Este modelo ayuda a una mejor comprensión del funcionamiento de estos dispositivos, lo cual ayudará a lograr un incremento en la eficiencia en la tecnología de silicio.

Todo este estudio cumple con el objetivo principal de la tesis de desarrollar nuevos materiales y estructuras fotovoltaicas con un alto potencial de incrementar la eficiencia de conversión en células solares basadas en silicio.

6.2 Trabajos futuros

Los trabajos futuros que puedan apoyarse en los progresos realizados en esta tesis deben tener como objetivo la mejora de la eficiencia de conversión de células solares basadas en silicio.

En concreto, la incorporación de las láminas de silicio amorfo fabricadas mediante ECR-PECVD en una estructura HIT sería interesante, ya que se podría mejorar la pasivación de las superficies involucradas en la estructura y mejorar así la eficiencia de la célula HIT.

En cuanto a las células de banda intermedia, del análisis realizado podríamos definir varias líneas futuras. Por un lado, es necesario incrementar el valor de la V_{OC} hasta obtener el mismo valor que en las células de silicio. Esto pasa por lograr aislar la banda

intermedia. En este sentido, lograr un silicio amorfo intrínseco que logre este aislamiento sería interesante. Además de esto, para comprobar si la posición del nivel de Fermi tiene una implicación directa en la disminución de la V_{OC} , se podría investigar utilizar diferentes dopados de emisor tipo n.

Sería interesante realizar un estudio del comportamiento de la EQE *subgap* en función de la dosis de implantación y de la energía del PLM. Este trabajo daría como resultado el material supersaturado óptimo para incorporar a una célula solar de silicio. En este sentido, el grupo de láminas delgadas y microelectrónica ya está trabajando en una ruta diferente para fabricar material supersaturado. En concreto se ha sustituido la técnica de recocido PLM por la técnica de *flash annealing*. También, aunque se ha visto que tanto el Ti como el V se comportan de la misma manera, se puede trabajar con otros elementos que introduzcan niveles profundos en el Si y por lo tanto nuevos materiales supersaturados.

Otro análisis que puede aportar información es el estudio eléctrico bajo diferentes intensidades de iluminación. El hecho de iluminar este tipo de células en concentración, con potencias superiores a 1 sol, puede arrojar más luz sobre su funcionamiento, ya que es esperable que la generación a través de la banda intermedia se vea favorecida frente a la recombinación a través de la misma.

Usar un material supersaturado de mayor espesor es otra de las experiencias a realizar. Es esperable que al aumentar el espesor se aumente también la absorción de la célula solar, por lo que su análisis es interesante.

También, para confirmar de manera unívoca la existencia de la banda intermedia, sería necesario realizar el experimento de los dos fotones. Esta experiencia, explicada de forma simplificada, consiste en iluminar la muestra con dos fotones de energía igual a la distancia banda de valencia-banda intermedia y banda intermedia-banda de conducción, y observar corriente fotogenerada.

En cuanto a las células de contactos selectivos, el modelo aquí desarrollado para el MoO_x es en principio aplicable a las uniones de otros óxidos conductores similares sobre tipo n. Dado que se han identificado los mecanismos que gobiernan el transporte en estas células, es posible diseñar nuevas estrategias para intentar aumentar la eficiencia.

En concreto, se puede trabajar variando la concentración de vacantes de oxígeno para buscar la posición óptima del nivel de Fermi que haga máxima la eficiencia.

La fabricación de MoO_x utilizando diferentes tecnologías es otro camino por explorar. Dadas las propiedades de la pulverización catódica de alta presión, esta técnica resulta ser un buen candidato para realizar depósitos. El bajo dañado de la superficie del sustrato durante el depósito puede resultar en una intercara $\text{MoO}_x/\text{c-Si}$ de alta calidad, lo cual es clave para obtener altas eficiencias. La optimización de la pasivación de la superficie del silicio cristalino es crucial para lograr altas eficiencias.

Por último, también como trabajo futuro está la posibilidad de fabricar una célula solar con dos contactos selectivos sobre silicio, uno haría las funciones de colector de huecos y el otro de colector de electrones. De lograr una buena pasivación en ambas superficies es probable obtener una célula solar de alta eficiencia a nivel industrial.

LISTA DE PUBLICACIONES

García-Hernansanz R., García-Hemme E., Montero D., Olea J., del Prado A., Martíl I., Voz C., Gerling L.G., Puigdollers J., Alcubilla R. *Transport mechanisms in silicon heterojunction solar cells with molybdenum oxide as a hole transport layer*. **Solar Energy Materials and Solar Cells** 185 (2018) 61–65. Parámetro de impacto (5 años): **5.105 (Q1)**

Olea J., del Prado A., García-Hemme E., García-Hernansanz R., Montero, D; Gonzalez-Diaz, G., Gonzalo J., Siegel J., López E. *Strong subbandgap photoconductivity in GaP implanted with Ti*. **PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS** 26, 3, 214-222 (2018) Parámetro de impacto (5 años): **5.528 (Q1)**

García-Hemme E., García G., Palacios P., Montero D., García-Hernansanz R., Gonzalez-Diaz G., Wahn P. *Vanadium supersaturated silicon system: a theoretical and experimental approach*. **JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS** Volume: 50 Issue: 49 (2017) Parámetro de impacto (5 años): **2.868 (Q2)**

Gonzalez-Diaz, G., Pastor D., García-Hemme E., Montero D., García-Hernansanz R., Olea J., del Prado A., San Andrés E., Martíl I. *A robust method to determine the contact resistance using the van der Paw set up*. **MEASUREMENT** Volume: 98 Pages: 151-158 2017 Parámetro de impacto (5 años): **2.826 (Q2)**

García-Hernansanz, R., García-Hemme E., Montero D., del Prado A., Olea J., Andrés E., Martíl I., Gonzalez-Diaz G. *Deposition of Intrinsic a-Si: H by ECR-CVD to Passivate the Crystalline Silicon Heterointerface in HIT Solar Cells*. **IEEE JOURNAL OF PHOTOVOLTAICS** Volume: 6 Issue: 5 Pages: 1059-1064 (2016) Parámetro de impacto (5 años): **3.473 (Q1)**

García H., Castán H., Dueñas S., Bailón L., García-Hernansanz R., Olea J., del Prado A., Martíl I. *Electrical Characterization of Amorphous Silicon MIS-Based Structures for HIT Solar Cell Applications*. **NANOSCALE RESEARCH LETTERS** Volume: 11 Article Number: 335 (2016) Parámetro de impacto (5 años): **3.411 (Q2)**

García-Hemme E., Montero D., García-Hernansanz R., Olea J., Martíl I., Gonzalez-Diaz, G. *Insulator-to-metal transition in vanadium supersaturated silicon: variable-range hopping and Kondo effect signatures*. **JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS** Volume: 49 Issue: 27 Article Number: 275103 (2016) Parámetro de impacto (5 años): **2.868 (Q2)**

García-Hernansanz, R., García-Hemme E., Montero D., Olea J., Andrés E., del Prado A., Ferrer F.J., Martíl I., Gonzalez-Diaz G. *Limitations of high pressure sputtering for amorphous silicon deposition*. **MATERIALS RESEARCH EXPRESS** Volume: 3 Issue: 3 Article Number: 036401 (2016) Parámetro de impacto (5 años): **1.405 (Q3)**

Olea J., López E., Antolín E., Martí A., Luque A., García-Hemme E., Pastor D., García-Hernansanz R., del Prado A., Gonzalez-Diaz G. *Room temperature photo-response of titanium supersaturated silicon at energies over the bandgap*. **JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS** Volume: 49 Issue: 5 Article Number: 055103 (2016) Parámetro de impacto (5 años): **2.868 (Q2)**

Pérez E., Dueñas S., Castán H., García H., Bailón L., Montero D., García-Hernansanz R., García-Hemme E., Olea J., Gonzalez-Diaz, G. *A detailed analysis of the energy levels configuration existing in the band gap of supersaturated silicon with titanium for photovoltaic applications*. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** Volume: 118 Issue: 24 Article Number: 245704 (2015) Parámetro de impacto (5 años): **2.328 (Q2)**

García-Hemme E., García-Hernansanz R., Olea J., Pastor D., del Prado A., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Meyer Neldel rule application to silicon supersaturated with transition metals*. **JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS** Volume: 48 Issue: 7 Article Number: 075102 (2015) Parámetro de impacto (5 años): **2.868 (Q2)**

Pérez E., Castán H., García H., Dueñas S., Bailón L., Montero D., García-Hernansanz R., García-Hemme E., Olea J., Gonzalez-Diaz, G. *Energy levels distribution in supersaturated silicon with titanium for photovoltaic applications*. **APPLIED PHYSICS LETTERS** Volume: 106 Issue: 2 Article Number: 022105 (2015) Parámetro de impacto (5 años): **3.521 (Q1)**

García-Hemme E., García-Hernansanz R., Olea J., Pastor D., del Prado A., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Room-temperature operation of a titanium supersaturated silicon-based infrared photodetector*. **APPLIED PHYSICS LETTERS** Volume: 104 Issue: 21 Article Number: 211105 (2014) Parámetro de impacto (5 años): **3.521 (Q1)**

Domenech-Amador N., Cusco R., García-Hernansanz R., Gonzalez-Diaz G., Gandhi J., Bensaoula A., Artus L. *Multiphonon resonant Raman scattering in He+-implanted InGaN*. **SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY** Volume: 29 Issue: 4 Article Number: 045013 (2014) Parámetro de impacto (5 años): **2.367 (Q2)**

Olea J., Pastor D., del Prado A., García-Hemme E., García-Hernansanz R., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Ruling out the impact of defects on the below band gap photoconductivity of Ti supersaturated Si*. **JOURNAL OF APPLIED PHYSICS** Volume: 114 Issue: 5 Article Number: 053110 (2013) Parámetro de impacto (5 años): **2.328 (Q2)**

García-Hemme E., García-Hernansanz R., Olea J., Pastor D., del Prado A., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Far infrared photoconductivity in a silicon based material: Vanadium supersaturated silicon*. **APPLIED PHYSICS LETTERS** Volume: 103 Issue: 3 Article Number: 032101 (2013) Parámetro de impacto (5 años): **3.521 (Q1)**

Pastor D., Olea J., del Prado A., García-Hemme E., García-Hernansanz R., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Electrical decoupling effect on intermediate band Ti-implanted silicon layers*. **JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS** Volume: 46 Issue: 13 Article Number: 135108 (2013) Parámetro de impacto (5 años): **2.868 (Q2)**

García-Hemme E., García-Hernansanz R., Olea J., Pastor D., del Prado A., Martil I., Wahnnon, P., Sánchez K., Palacios P., Gonzalez-Diaz, G. *Double Ion Implantation and Pulsed Laser Melting Processes for Third Generation Solar Cells*. **INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY** Article Number: 473196 (2013) Parámetro de impacto (5 años): **1.754 (Q3)**

García-Hemme E., García-Hernansanz R., Olea J., Pastor D., del Prado A., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Sub-bandgap spectral photo-response analysis of Ti supersaturated Si*. **APPLIED PHYSICS LETTERS** Volume: 101 Issue: 19 Article Number: 192101 (2013) Parámetro de impacto (5 años): **3.521 (Q1)**

Pastor D., Olea J., del Prado A., García-Hemme E., García-Hernansanz R., Gonzalez-Diaz, G. *Insulator to metallic transition due to intermediate band formation in Ti-implanted silicon*. **SOLAR ENERGY MATERIALS AND SOLAR CELLS** Volume: 104 Pages: 159-164 (2012) Parámetro de impacto (5 años): **5.105 (Q1)**

Olea J., Pastor D., García-Hemme E., García-Hernansanz R., del Prado A., Martil I., Gonzalez-Diaz, G. *Low temperature intermediate band metallic behavior in Ti implanted Si*. **THIN SOLID FILMS** Volume: 520 Issue: 21 Pages: 6614-6618 (2012) Parámetro de impacto (5 años): **1.748 (Q2)**

PARTICIPACIONES EN CONGRESOS

Título del trabajo: *Capacitance characterization of a heterojunction n-type silicon solar cell with MoO_x hole-selective contact.*

Nombre del congreso: 12th Spanish Conference on Electron Devices: CDE 2018

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Salamanca **Fecha de celebración:** 14/11/2018

Rodrigo García Hernansanz; Dolores Cordero Sarmiento; Eric García Hemme; Daniel Montero Álvarez; Javier Olea Ariza; Álvaro del Prado Millán; Enrique San Andrés Serrano; Ignacio Mártel de la plaza; C. Voz; L. Gerling; J. Puigdollers; R. Alcubilla.

Título del trabajo: *Tellurium-Hyperdoped Silicon for Room-Temperature Short-wavelength Infrared Photodetection.*

Nombre del congreso: 12th Spanish Conference on Electron Devices: CDE 2018

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Salamanca **Fecha de celebración:** 14/11/2018

Eric García Hemme; M Wang; Y Berencen; Rodrigo García Hernansanz; Daniel Montero Álvarez; Chi Xu; S Alga; R Hübner; S Pruncal; M Helm; S Zhou.

Título del trabajo: *Influence of Ti concentration on electro-optical properties of p-type silicon substrates.*

Nombre del congreso: 12th Spanish Conference on Electron Devices: CDE 2018

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Salamanca **Fecha de celebración:** 14/11/2018

Daniel Montero Álvarez; Rodrigo Blasco; Daniel Caudevilla; Rodrigo García Hernansanz; Sari Algaidy; Eric García Hemme; Sirona Valdueza-Felip; Javier Olea Ariza.

Título del trabajo: *Energy levels of defects created in silicon supersaturated with transition metals.*

Nombre del congreso: 17th conference on defects-recognition, imaging and physics in semiconductors

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Valladolid **Fecha de celebración:** 08/10/2017

Héctor García; Helena Castán; Salvador Dueñas; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Daniel Montero Álvarez; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Supersaturated Silicon based devices for Focal Plane Array detectors for the near and mid IR range at room temperature.*

Nombre del congreso: 11th Spanish conference on electron devices

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Barcelona **Fecha de celebración:** 08/02/2017

Daniel Montero Álvarez; Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Javier Olea Ariza; Enrique San Andrés Serrano; Álvaro del Prado Millán; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Combination of sub-second annealing techniques to reduce lateral segregation of Ti in Si supersaturated material.*

Nombre del congreso: 11th Spanish Conference on electron devices

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Barcelona

Fecha de celebración: 08/02/2017

Eric García Hemme; M Wang; S Prucnal; Rodrigo García Hernansanz; Daniel Montero Álvarez; Javier Olea Ariza; Germán González Díaz; S Zhou; W Skorupa.

Título del trabajo: *Hydrogenated amorphous SiTi for photovoltaic applications.*

Nombre del congreso: 11th Spanish conference on electron devices.

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Barcelona

Fecha de celebración: 08/02/2017

Javier Olea Ariza; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Daniel Montero Álvarez; Enrique San Andrés Serrano; Ignacio Mártil de la plaza.

Título del trabajo: *Conduction mechanisms in HIT solar cells.*

Nombre del congreso: 11th Spanish conference on electron devices

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Barcelona

Fecha de celebración: 08/02/2017

Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Daniel Montero Álvarez; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Cristóbal Voz; L. Gerling; J. Puigdollers; Ramón Alcubilla.

Título del trabajo: *Sub-bandgap photo-response in silicon based solar cell.*

Nombre del congreso: Photovoltaic technical conference 2016

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Marsella

Fecha de celebración: 09/05/2016

Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Daniel Montero Álvarez; Javier Olea Ariza; Ignacio Mártil de la plaza; L. Gerling; J. Puigdollers; Ramón Alcubilla; Cristóbal Voz.

Título del trabajo: *Electrical characterization of amorphous silicon MIS based structures for HIT solar cells applications.*

Nombre del congreso: Energy Materials Nanotechnology

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Dubrovnik

Fecha de celebración: 04/05/2016

Héctor García; Helena Castán; Salvador Dueñas; Luis Bailón; Rodrigo García Hernansanz; Javier Olea Ariza; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza.

Título del trabajo: *Amorphous/Crystalline silicon interface characterization by capacitance and conductance measurements.*

Nombre del congreso: IEEE 10th Spanish Conference on Electron Devices

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Aranjuez

Fecha de celebración: 11/02/2015

Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Daniel Montero Álvarez; Javier Olea Ariza; David Pastor; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *The Meyer-Neldel Rule in the properties of the deep level defects present in silicon supersaturated with titanium.*

Nombre del congreso: IEEE 10th Spanish Conference on Electron Devices

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Aranjuez

Fecha de celebración: 11/02/2015

Helena Castán; Salvador Dueñas; Luis Bailón; Daniel Montero Álvarez; Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Javier Olea Ariza; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Multiphonon Raman Scattering in He-Irradiated InGaN Alloys.*

Nombre del congreso: MRS Fall Meeting 2013

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Boston

Fecha de celebración: 01/12/2013

Nuria Domenech Amador; Ramón cusco; L. Artus; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Germán González Díaz; J. Gandhi; A. Bensaoula.

Título del trabajo: *Towards a new generation of solar cells: silicon supersaturated with titanium or vanadium.*

Nombre del congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Valencia

Fecha de celebración: 15/07/2013

Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Javier Olea Ariza; David Pastor; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártel de la plaza; Perla Wahnón Benarroch; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Intermediate band for solar cells. Transition metals supersaturated silicon approach.*

Nombre del congreso: XXXIV Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física

Tipo de participación: Ponencia invitada

Ciudad de celebración: Valencia

Fecha de celebración: 15/07/2013

Germán González Díaz; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Javier Olea Ariza; David Pastor; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártel de la plaza; Perla Wahnón Benarroch.

Título del trabajo: *The Intermediate Band approach in the third solar cell generation context.*

Nombre del congreso: 9th Spanish Conference on Electron Devices

Tipo de participación: Ponencia invitada

Ciudad de celebración: Valladolid

Fecha de celebración: 12/02/2013

Germán González Díaz; Ignacio Mártel de la plaza; Álvaro del Prado Millán; David Pastor Pastor; Javier Olea; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Perla Wahnón Benarroch.

Título del trabajo: *Electrical properties of silicon supersaturated with titanium or vanadium for intermediate band material.*

Nombre del congreso: 9th Spanish Conference on Electron Devices

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Valladolid

Fecha de celebración: 12/02/2013

Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Javier Olea Ariza; David Pastor Pastor; Ignacio Mártel de la plaza; Germán González Díaz; Perla Wahnón Benarroch.

Título del trabajo: *Hydrogenated amorphous silicon deposited by high pressure sputtering for HIT solar cells.*

Nombre del congreso: IEEE 9th Spanish Conference on Electron Devices

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Valladolid

Fecha de celebración: 12/02/2013

Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Javier Olea Ariza; David Pastor Pastor; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz; Francisco Javier Ferrer Fernández.

Título del trabajo: *Study of the electrical behavior in Intermediate Band-Si junctions.*

Nombre del congreso: MRS Fall Meeting 2012

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Boston

Fecha de celebración: 12/11/2012

David Pastor Pastor; Javier Olea Ariza; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Ti implanted Si layers after pulsed laser melting processes for intermediate band photovoltaics.*

Nombre del congreso: Black Silicon Symposium 2012

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Albany

Fecha de celebración: 12/08/2012

David Pastor Pastor; Javier Olea Ariza; Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Metallic Intermediate Band behavior in supersaturated Si layers with Ti.*

Nombre del congreso: Gordon Research Conferences en Defects in Semiconductors

Tipo de participación: Póster

Ciudad de celebración: Bedford

Fecha de celebración: 08/08/2012

David Pastor Pastor; Javier Olea Ariza; Rodrigo García Hernansanz; Eric García Hemme; Álvaro del Prado Millán; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz.

Título del trabajo: *Ion Implantation and Pulsed Laser Melting procesing for the development of an Intermediate Band Material.*

Nombre del congreso: 19th International Conference on Ion Implantation Technology

Tipo de participación: Ponencia

Ciudad de celebración: Valladolid

Fecha de celebración: 25/06/2012

Eric García Hemme; Rodrigo García Hernansanz; Javier Olea Ariza; David Pastor Pastor; Ignacio Mártil de la plaza; Germán González Díaz.

PATENTE

Título: *Silicon device for the detection of visible and infrared radiation at room temperature*

ID. Patente: P201400241

Fecha: 27 de marzo de 2014

Javier Olea Ariza, Germán González Díaz, Ignacio Mártil de la Plaza, David Pastor Pastor, Eric García Hemme, Rodrigo García Hernansanz, Álvaro del Prado Millán, Pablo Fernández, Rosa Cimas, Antonio Martí y Antonio Luque.

